ENRICO FERMI

INTRODUZIONE
ALLA
FISICA ATOMICA

N. ZANICHELLI
BOLOGNA

UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARIES

Bequest of
PROFESSOR THOMAS BUCK
CLASS OF 1901

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/introduzionealla0000enri_y6v5

ENRICO FERMI

PROFESSORE DI FISICA TEORICA NELLA R. UNIVERSITÀ DI ROMA

INTRODUZIONE

ALLA

FISICA ATOMICA

BOLOGNA

NICOLA ZANICHELLI

MCMXXVIII

L'EDITORE ADEMPIUTI I DOVERI
ESERCITERÀ I DIRITTI SANCITI DALLE LEGGI

Copyright 1928 by Casa Editrice N. Zanichelli

Bologna, Cooperativa Tipografica Azzoguidi, IX-1928

Capitolo I.

Teoria cinetica dei Gas.

§ 1. **Le forze molecolari.** — Secondo la teoria cinetica dei gas la materia non ha una struttura continua ma è invece costituita da tanti granuli (molecole e atomi) in numero enorme e ciascuno di dimensioni piccolissime. È appunto per la loro estrema piccolezza che questi sfuggono all'osservazione grossolana.

Tra le molecole agiscono sostanzialmente due tipi di forze. Anzitutto la forza di gravitazione universale

$$(1) \qquad f\frac{m_1 m_2}{r^2}$$

dove $f = 6{,}67.10^{-8}$ cm.^{3} gr.$^{-1}$ sec.$^{-2}$ è il coefficiente della legge di Newton, m_1 ed m_2 sono le masse delle molecole ed r la loro distanza.

Oltre a questa forza se ne esercita tra le molecole un'altra, che chiameremo forza di coesione; essa decresce con la distanza in modo assai più rapido della forza di gravitazione, ed è, per molecole abbastanza vicine, assai più grande di questa. Praticamente la forza di coesione esercita la sua azione soltanto tra molecole la cui distanza non superi un certo limite che prende il nome di raggio d'azione e che nei casi ordinari è dell'ordine di grandezza di 10^{-5} cm. Se con centro in una molecola descriviamo una sfera di raggio eguale al raggio d'azione (sfera d'azione) avremo dunque che le forze coesive della molecola sono sensi-

bili soltanto sopra quelle molecole che sono interne a tale sfera.

Le forze di coesione sono attrattive finchè le molecole non sono vicinissime tra di loro. Quando però esse si avvicinano oltre un certo limite r_0 dell'ordine di grandezza di 10^{-8} cm. esse si invertono di senso e diventano repulsive. La cosa può interpretarsi, benchè, come vedremo in seguito, tale interpretazione debba ritenersi come puramente provvisoria, rappresentandoci le molecole come corpi elastici delle dimensioni di 10^{-8} cm. Quando esse vengono in contatto tra di loro appoggiandosi una sull'altra in modo da deformarsi le forze elastiche danno appunto luogo alla repulsione.

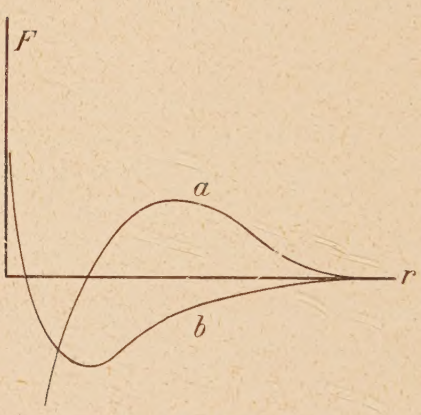

Fig. 1.

La fig. 1 rappresenta diagrammaticamente l'andamento delle forze coesive in funzione della distanza (linea *a*) e l'energia potenziale corrispondente (linea *b*); si sono indicate come positive le forze attrattive e come negative quelle repulsive.

Osserviamo fin d'ora che le forze Newtoniane, che sono le uniche che si esercitano tra due molecole che distano tra di loro più del raggio d'azione, sono in genere assai piccole, e possono diventare considerevoli soltanto nel caso che le masse agenti siano molto grandi, come p. e. nel caso dei corpi celesti. In tutti i casi di cui noi ci occuperemo esse sono invece completamente trascurabili e le uniche forze molecolari di cui avremo bisogno di tener conto sono le forze di coesione.

§ 2. **Il moto molecolare nei solidi e nei fluidi.** -- Nella teoria cinetica della materia la temperatura di un corpo si fa dipendere dai movimenti delle sue molecole; precisamente quanto più è grande l'energia di questi movimenti, tanto più elevata è la temperatura. In particolare la più bassa temperatura esistente, cioè lo zero assoluto, corrisponde all'annullarsi dei moti molecolari, cioè all'equilibrio delle molecole.

Secondo il valore della temperatura il moto descritto dalla molecola può prendere un carattere assai diverso. Si trova precisamente che per temperature elevate, quando l'energia cinetica è molto maggiore dell'energia potenziale delle forze di coesione, le molecole, sotto l'azione dell'agitazione termica, girano per il corpo e possono durante il loro movimento allontanarsi anche molto dalla posizione occupata all'istante iniziale. (A questo tipo di moto molecolare corrispondono gli stati di aggregazione liquido ed areiforme della sostanza). Invece a basse temperature ogni molecola viene trattenuta dalle forze di coesione in vicinanza di una posizione di equilibrio stabile e l'energia della molecola non è sufficiente ad allontanarla considerevolmente da tale posizione; per modo che il moto della molecola viene in questo caso a consistere in una vibrazione attorno alla posizione di equilibrio. A questo caso corrisponde lo stato d'aggregazione solido della materia.

In un corpo solido cristallino le posizioni di equilibrio attorno a cui si muovono le molecole sono disposte in configurazioni regolari che prendono il nome di reticolati spaziali. Si chiama reticolato spaziale il complesso dei punti di intersezione di tre famiglie di piani, ciascuna costituita da una successione di piani paralleli ed equidistanti. La fig. 2 dà l'immagine di un reticolato piano in tutto analogo ai reticolati dello spazio.

Le dimensioni e la forma dei reticolati molecolari dipendono naturalmente dalle forze molecolari e caratterizzano il grado di simmetria del cristallo.

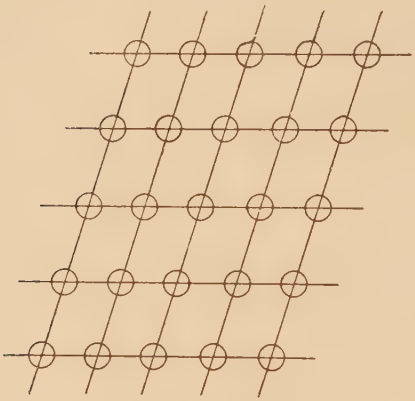

Fig. 2.

Negli ultimi quindici anni, grazie alla scoperta di Laue della possibilità di produrre l'interferenza dei raggi X nei reticolati cristallini (cfr. Cap. VII), è stato possibile per molte sostanze determinare in modo completo la forma del reticolato.

La differenza tra i cristalli e le sostanze solide amorfe dipende dal fatto che in queste ultime le molecole sono distribuite senza ordine nella sostanza; si può notare tuttavia che i solidi amorfi sono in genere instabili e che lo stato allotropico più stabile è uno stato cristallino. Si intende che quando si parla di solidi cristallini si intende riferirsi anche a quelli che, come per es. molti metalli, hanno una struttura cristallina microscopica o submicroscopica.

§ 3. **Teoria cinetica dei gas perfetti.** — Un gas rarefatto corrisponde al caso in cui le molecole sono tanto discoste tra di loro da trovarsi in genere ciascuna al di fuori delle sfere d'azione delle altre. In queste condizioni una molecola non è in genere soggetta ad alcuna forza; succederà solo ogni tanto che essa entri nella sfera d'azione di un'altra molecola venendo allora deviata dalla sua traiettoria. Oppure la traiettoria

della molecola potrà anche cambiare per effetto di un urto sulle pareti del recipiente in cui il gas è contenuto e che supponiamo perfettamente elastiche.

Come limite di un gas rarefatto noi ci occuperemo della teoria, di un gas perfetto, cioè di un gas in cui può trascurarsi l'effetto dell'urto delle molecole tra di loro.

Vogliamo anzitutto ricercare la relazione tra la velocità delle molecole e la pressione esercitata sulle pareti del recipiente in cui il gas è racchiuso; per semplicità supponiamo che il recipiente abbia la forma di cubo ed abbia spigolo a.

Consideriamo una molecola di massa m e siano u_x, u_y, u_z le componenti della sua velocità u parallele agli spigoli. La molecola urterà alternativamente sulle due faccie del cubo perpendicolari all'asse x rimbalzando elasticamente su di esse; ed il tempo intercedente tra due urti sulla stessa faccia è evidentemente $2a/u_x$; per modo che il numero di tali urti in un secondo risulta

$$u_x/2a$$

In ognuno di questi urti la componente x della velocità della molecola si inverte, per modo che la sua quantità di moto varia di $2mu_x$; per noti principi di meccanica l'impulso trasmesso alla parete in un urto sarà eguale a questa quantità di moto, e l'impulso trasmesso dagli urti della nostra molecola in un secondo risulta dunque $\frac{u_x}{2a} \cdot 2mu_x = \frac{mu_x^2}{a}$. L'impulso trasmesso alla parete dagli urti contro tutte le molecole del gas sarà $\Sigma \frac{mu_x^2}{a}$, ove la somma deve essere estesa a tutte le $\mathfrak{N}$ molecole contenute nel recipiente. Osserviamo ora che l'impulso è, per definizione, il prodotto della forza per il tempo in cui questa agisce; per conseguenza

l'impulso nell'unità di tempo non è altro che la forza F esercitata dagli urti delle molecole sopra la parete. Avremo dunque:

$$F = \frac{1}{a} \Sigma m u_x^2.$$

D'altra parte la forza F può scriversi come prodotto della pressione p del gas per l'area a^2 della parete. Troviamo cosi: $p = \frac{1}{a^3} \Sigma m u_x^2$.

Analogamente, ragionando sopra gli urti delle molecole sopra le pareti del cubo perpendicolari agli assi y e z si sarebbe trovato

$$p = \frac{1}{a^3} \Sigma m u_y^2; \quad p = \frac{1}{a^3} \Sigma m u_z^2.$$

Sommando le tre ultime equazioni ed osservando che a^3 non è altro che il volume V del recipiente troviamo infine

$$(2) \qquad p = \frac{1}{3V} \Sigma m (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) = \frac{1}{3V} \Sigma m u^2.$$

Possiamo trasformare questa formula introducendo la media u^2 dei quadrati delle velocità delle molecole e supponendo che esse abbiano tutte la stessa massa. La (2) si scrive allora

$$(3) \qquad p = \frac{\mathfrak{N} m}{3V} u^2.$$

Abbiamo detto più sopra che l'intensità dei moti molecolari dipende dalla temperatura; siamo ora in grado di precisare questa affermazione. Per far questo confrontiamo la (3) con l'equazione di stato caratteristica dei gas perfetti

$$pV = RT.$$

Se intendiamo riferire questa equazione ad un grammo molecola di sostanza, R è una costante universale eguale a $8{,}25.10^7$ erg/gradi. Dal confronto risulta

$$RT = \frac{1}{3} N m \overline{u^2}$$

cioè

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T. \tag{4}$$

Questa relazione ci mostra che *la forza viva media delle molecole è proporzionale alla temperatura assoluta*. Si osservi ora che nella formula precedente N rappresenta il numero delle molecole contenuto in un grammo molecola (Numero di Avogadro) il quale, per la legge di Avogadro, è lo stesso per tutte le sostanze. Tale numero è stato misurato con vari metodi di cui non ci occuperemo particolarmente in questo libro; ed è risultato

$$N = 6{,}06.10^{23}.$$

Anche la costante R/N è dunque una costante universale, cioè indipendente dalla particolare sostanza a cui ci si riferisce. Essa si indica con la lettera k e si chiama costante di Boltzmann. Il suo valore è

$$k = R/N = 1{,}36.10^{-16} \quad \text{erg/gradi.}$$

Per mezzo della costante di Boltzmann la (4) può scriversi

$$\frac{1}{2} m \overline{u^2} = \frac{3}{2} kT. \tag{5}$$

Da questa formula risulta in particolare che, a parità di temperatura, tutte le molecole hanno la stessa energia cinetica media e quindi quelle di massa più piccola

hanno in media una velocità maggiore. Per calcolare tale velocità scriviamo la (4) nella forma

$$\overline{u^2} = 3\frac{R}{M}T. \tag{6}$$

dove con

$$M = Nm \tag{7}$$

si è indicato il peso molecolare della sostanza. La (6) permette senz'altro di calcolare la media quadratica delle velocità molecolari le quali, alla temperatura ordinaria, risultano dell'ordine di grandezza di qualche centinaio di metri al secondo.

Osserviamo da ultimo che la conoscenza del numero N di Avogadro ci permette anche di determinare le masse molecolari; dalla (7) si deduce infatti

$$m = \frac{M}{N} = 1{,}66.10^{-24}M. \tag{7'}$$

§ 4. **Il cammino libero medio.** – Nelle considerazioni fin qui svolte abbiamo trascurati gli urti tra le molecole. In molti casi ha tuttavia importanza conoscere la frequenza con cui avvengono tali urti. Introduciamo perciò la nozione di cammino libero medio, l, che è il valore medio del percorso di una molecola tra due urti successivi.

Per calcolare nel modo più facile il suo valore, faremo l'ipotesi semplicistica che tutte le molecole abbiano la stessa velocità u e che esse siano delle sfere di diametro σ.

Indichiamo con n il numero di molecole per cm^3. Il numero di molecole la cui velocità ha direzione appartenente ad un elemento $d\omega$ di angolo solido sarà allora $\frac{nd\omega}{4\pi}$ per ogni cm^3. Cerchiamo quanti urti subirà

in un secondo una molecola M di velocità rappresentata dal vettore $\overline{OV}$, fig. 3 (La grandezza di $\overline{OV}$ è naturalmente u) con le molecole M' di velocità $\overline{OV'}$ appartenente all'elemento di angolo solido $d\omega$ e formante l'angolo θ con OV. La velocità relativa della molecola M e delle molecole M' è $g = 2u \sin \frac{\theta}{2}$. Ora noi possiamo pensare per un momento che le molecole M' siano ferme e che la molecola M passi attraverso ad esse con velocità g. Siccome poi perchè due molecole si urtino occorre che i loro centri passino a distanza inferiore a σ, avremo che la molecola M urterà in un secondo tutte le molecole M' che si trovano in un cilindro di altezza g avente per base il cerchio di raggio σ con centro nel centro di M. Il volume di questo cilindro è $\pi\sigma^2 g$ e in esso sono contenute

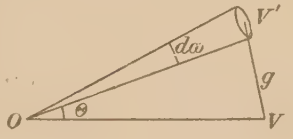

Fig. 3.

$$\pi\sigma^2 g \cdot \frac{n d\omega}{4\pi} = \frac{1}{2} n\sigma^2 u \sin \frac{\theta}{2} d\omega$$

molecole M'. Questo è dunque il numero degli urti per secondo tra la molecola M e le molecole M'. Se vogliamo la frequenza f degli urti di M con tutte le altre molecole del gas dovremo integrare l'espressione precedente rispetto a $d\omega$ estendendo a tutta la sfera. Si trova

$$f = \frac{1}{2} n\sigma^2 u \int \sin \frac{\theta}{2} d\omega = \pi n\sigma^2 u \int_0^{\pi} \sin \frac{\theta}{2} \sin\theta d\theta = \frac{4}{3} \pi n\sigma^2 u.$$

Siccome poi la molecola cammina con velocità u, troviamo subito che il cammino libero medio è

$$l = \frac{u}{f} = \frac{3}{4\pi n\sigma^2}.$$

Se si fosse tenuto conto del fatto che le molecole non hanno tutte la stessa velocità si sarebbe trovato invece

$$l = \frac{0{,}677}{\pi n \sigma^2} \tag{8}$$

che differisce dalla precedente soltanto per il fattore numerico.

Notiamo in particolare che dall'espressione del cammino libero medio risulta che esso è inversamente proporzionale alla densità e alla sezione delle molecole. Se si osserva che le sezioni molecolari sono per solito dell'ordine di grandezza di 10^{-15} cm., e che il numero n delle molecole di un gas per cm^3 è, a pressione e temperatura ordinarie, di $2{,}7.10^{19}$ si trova che i cammini liberi medi in un gas in condizioni ordinarie risultano dell'ordine di grandezza di 10^{-5} cm.

Fig. 4.

Naturalmente, riducendo la pressione il cammino libero medio cresce; già alla pressione di 1 mm. di Hg esso è dell'ordine di 1/10 di mm.; alla pressione di 10^{-6} mm. di Hg raggiungibile con le moderne pompe a diffusione esso arriva a 100 m. In queste condizioni una molecola può rimbalzare qualche centinaio di volte tra le pareti del recipiente in cui essa è contenuta senza subire alcun urto con le altre molecole del gas.

Se dunque si ha in un recipiente in cui sia stato fatto un vuoto assai spinto una sostanza che evapora molto lentamente, le molecole che si distaccano da essa per evaporazione possono traversare tutto il recipiente senza subire urti e vanno a depositarsi sopra le sue pareti. Con un sistema di opportune limitazioni (Cfr.

fig. 4) si possono limitare le direzione in cui escono le molecole evaporate dalla sostanza A ad un sottile fascetto Aa. Esso prende il nome di raggio molecolare o raggio di vapore. I raggi molecolari furono ottenuti per la prima volta da Dunoyer, e ne vedremo in seguito importanti applicazioni.

§ 5. **Equipartizione dell'energia.** – Vogliamo ora tornare ad occuparci della relazione che passa tra il moto d'agitazione termica e la temperatura. La formula (5) è un caso particolare di un principio generale, dovuto a Boltzmann, e detto principio dell'equipartizione dell'energia. Per poterlo bene comprendere osserviamo che nelle considerazioni del § 3 abbiamo considerato le molecole come dei punti materiali, aventi dunque tre gradi di libertà. In realtà anche ammettendo per il momento che sia lecito considerare un atomo come un punto, questo non può certamente più farsi nel caso di una molecola costituita dall'aggregato di più atomi. Già infatti la molecola biatomica è un sistema a 5 gradi di libertà, essendo necessario, per specificarne la posizione, dare p. e. tre coordinate cartesiane che individuano la posizione nello spazio del centro di gravità della molecola, e due coordinate d'angolo che individuano l'orientamento del segmento che congiunge i due atomi. In caso di molecole più complesse si ha anche un numero più grande di gradi di libertà.

In generale per individuare la posizione di una molecola, che ci rappresentiamo come un sistema meccanico a vincoli indipendenti dal tempo con f gradi di libertà, occorrerà dare f parametri indipendenti (coordinate generali o lagrangiane)

$$q_1, q_2, \cdots, q_f$$

tre delle quali potranno essere per esempio le coordinate cartesiane del centro di gravità della molecola, e le altre f-3 coordinate dei gradi di libertà interni.

La forza viva del sistema è una funzione $T(q, \dot{q})$ delle q e delle loro derivate $\dot{q}$ rispetto al tempo. Come funzione delle $\dot{q}$ essa è una forma quadratica i cui coefficienti sono funzioni delle q. Per modo che si ha

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ik} m_{ik}(q) \dot{q}_i \dot{q}_k \quad (i, k = 1, 2, \ldots, f). \tag{9}$$

Si possono sempre in infiniti modi scegliere le coordinate in modo che la forma quadratica precedente si riduca ad una forma ortogonale.

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i} m_i(q) \dot{q}_i^2. \tag{10}$$

In questo caso si dirà che

$$T_i = \frac{1}{2} m_i(q) \dot{q}_i^2$$

è l'energia cinetica appartenente all'i-esimo grado di libertà.

Siamo ora in grado di enunciare il principio dell'equipartizione dell'energia. Esso afferma che:

In un sistema in equilibrio termico a temperatura assoluta T, ad ogni grado di libertà compete l'energia cinetica media $\frac{kT}{2}$; ossia si ha

$$\overline{T_i} = \overline{\frac{1}{2} m_i(q) \dot{q}_i^2} = \frac{kT}{2}. \tag{11}$$

Prima di occuparci della dimostrazione del principio dell'equipartizione dell'energia vogliamo vederne qualche applicazione.

Da esso risulta intanto subito che l'energia cinetica media di una molecola puntiforme deve essere, conformemente a (5), $3kT/2$; infatti un punto materiale ha tre gradi di libertà e a ciascuno di questi compete l'energia $kT/2$.

Se invece consideriamo una molecola biatomica, essa ha tre gradi di libertà per i moti di traslazione e due per quelli di rotazione. Per conseguenza l'energia cinetica di traslazione sarà $3kT/2$ e quella di rotazione kT; in totale $5kT/2$.

Osserviamo ora che l'energia interna di un gas perfetto si riduce alla sola energia cinetica delle sue molecole; per un grammo molecola di un gas monoatomico essa è dunque

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT$$

per un grammo molecola di un gas biatomico essa è invece $\frac{5}{2} RT$.

Il calore specifico c_v a volume costante si ottiene derivando risp. a T l'energia interna; esso risulta dunque risp. per un gas monoatomico o biatomico (riferendosi a un grammo molecola di sostanza)

$$c_v = \frac{3}{2} R; \quad c_v = \frac{5}{2} R.$$

Il calore specifico c_p a pressione costante si ottiene, come si sa dalla termodinamica, aggiungendo R a c_v: esso è dunque nei due casi

$$c_p = \frac{5}{2} R; \quad c_p = \frac{7}{2} R.$$

Il rapporto dei due calori specifici c_p e c_v risulta dunque per i gas monoatomici eguale a 5 3 e per quelli

biatomici a 7/5. Questi risultati corrispondono, come è noto, all'esperienza.

§ 6. **La distribuzione statistica di Boltzmann.** — Vogliamo ora occuparci del problema della distribuzione statistica delle molecole; e troveremo contemporaneamente la giustificazione del principio dell'equipartizione dell'energia.

Torniamo perciò a considerare una molecola ad f gradi di libertà. Per dare ad un certo istante la posizione e la velocità di tutte le parti della molecola occorre dare i valori delle coordinate generali q e delle loro derivate rispetto al tempo $\dot{q}$; in tutto cioè $2f$ grandezze. Invece di queste $2f$ grandezze è spesso opportuno introdurne altre $2f$, e precisamente le coordinate $q_1 q_2 \dots q_f$ ed i momenti ad esse coniugati $p_1, p_2, \dots, p_f$ che si definiscono al modo seguente

$$(12) \qquad p_1 = \frac{\partial T(q,\dot{q})}{\partial \dot{q}_1},\ p_2 = \frac{\partial T(q,\dot{q})}{\partial \dot{q}_2},\ \dots,\ p_f = \frac{\partial T(q,\dot{q})}{\partial \dot{q}_f}.$$

Siccome le $2f$ variabili q, p sono funzioni invertibili delle altre $2f$ variabili q, $\dot{q}$, per individuare la posizione e le velocità del sistema sarà equivalente dare l'uno oppure l'altro sistema di variabili.

Si da alle p il nome di momenti perchè nel caso particolare che il sistema sia costituito da un solo punto materiale e che si prendano coordinate ortogonali le p si riducono alle componenti della quantità di moto. In questo caso infatti la forza viva ha la forma

$$T = \frac{1}{2} m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

e si ha quindi da (12) p. e.

$$p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

che è appunto la componente x della quantità di moto del punto.

La conoscenza delle p e delle q determina completamente lo stato (posizione e velocità) della molecola. Per servirci di una efficace rappresentazione geometrica, conviene che introduciamo uno spazio a $2f$ dimensioni, detto spazio delle fasi, in cui le q e le p sono coordinate cartesiane ortogonali. Ad ogni punto di questo spazio corrisponde uno stato della molecola e viceversa; il punto dello spazio delle fasi si dice perciò punto rappresentativo della molecola. L'energia della molecola è una funzione $\varepsilon\ (q,\ p)$ delle q e delle p; essa è dunque una funzione del punto nello spazio delle fasi.

Supponiamo ora di avere un numero $\mathfrak{N}$ molto grande di molecole in equilibrio termico alla temperatura T. Nello spazio delle fasi avremo allora $\mathfrak{N}$ punti rappresentativi e ci proponiamo di determinare la loro distribuzione o, in altre parole, di trovare quanti punti rappresentativi sono contenuti in un elemento di volume dello spazio delle fasi.

Dovremo perciò anzitutto cercare un' espressione per la probabilità di una certa distribuzione e cercare poi per quale distribuzione tale probabilità è massima. Per far questo dividiamo lo spazio delle fasi in tante cellette tutte dello stesso volume (1) e supponiamo che questo volume sia assai piccolo, in modo che l' energia della molecola non vari sensibilmente in esso; supporremo però che il numero $\mathfrak{N}$ delle molecole sia tanto grande che in ogni celletta venga tuttavia a cadere un

(1) È facile riscontrare che l' elemento di volume nello spazio delle fasi è indipendente da un cambiamento delle coordinate q con cui si caratterizza la posizione della molecola; cosicchè le celle in cui è stato diviso lo spazio delle fasi resterebbero di ugual volume anche prendendo altre coordinate generali. Ciò non sarebbe più vero se per caratterizzare le velocità delle molecole si fossero prese le q invece delle p.

numero assai grande di punti rappresentativi. Indichiamo con $\mathfrak{N}_i$ il numero dei punti rappresentativi che cadono nella i.esima cella. La distribuzione delle molecole sarà nota quando saranno note tutte le $\mathfrak{N}_i$.

Cerchiamo dunque anzitutto il numero P dei modi in cui è possibile realizzare una particolare distribuzione

$$\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \mathfrak{N}_3, \ldots$$

Perciò osserviamo che per realizzare la nostra distribuzione dobbiamo anzitutto scegliere tra le $\mathfrak{N}$ molecole, $\mathfrak{N}_1$ da mettere nella prima cella; e ciò può farsi in $\binom{\mathfrak{N}}{\mathfrak{N}_1}$ modi; tra le $\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1$ molecole rimanenti dobbiamo sceglierne $\mathfrak{N}_2$ da mettere nella seconda cella, e ciò si fa in $\binom{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}$ modi, ecc.... Troviamo dunque che il numero delle nostre possibilità è

$$P = \binom{\mathfrak{N}}{\mathfrak{N}_1}\binom{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1}{\mathfrak{N}_2}\binom{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_2}{\mathfrak{N}_3}\cdots = \frac{\mathfrak{N}!}{\mathfrak{N}_1!\,\mathfrak{N}_2!\,\mathfrak{N}_3!\ldots} \tag{13}$$

Noi prenderemo l'espressione precedente come proporzionale alla probabilità [1] della distribuzione data.

Dobbiamo dunque ricercare i valori delle $\mathfrak{N}_i$ per cui l'espressione (13) prende il suo valore massimo. Osserviamo però che le $\mathfrak{N}_i$ non sono indipendenti, ma sono vincolate dalle due relazioni

$$\begin{cases} \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 + \ldots = \Sigma\mathfrak{N}_i = \mathfrak{N} \\ w_1\mathfrak{N}_1 + w_2\mathfrak{N}_2 + \ldots = \Sigma w_i\mathfrak{N}_i = W \end{cases} \tag{14}$$

[1] Naturalmente questa posizione è alquanto arbitraria, essendo in essa contenuta l'ipotesi che per ogni molecola sia a priori egualmente probabile appartenere a qualunque cella. Per evitare le complicate ed incomplete considerazioni che si fanno per giustificarla noi la introdurremo tuttavia come ipotesi.

in cui w_1, w_2, w_3,... rappresentano le energie di una molecola della 1ª, 2ª, 3ª,... cella e W l'energia totale distribuita tra le $\mathfrak{N}$ molecole. La prima delle (14) esprime che il numero totale delle molecole è $\mathfrak{N}$, e la seconda che la loro energia totale è W.

In questo modo la ricerca della distribuzione più probabile è ridotta al seguente problema:

Cercare il massimo di P sotto le condizioni (14).

Invece del massimo di P noi cercheremo, ciò che è lo stesso, il massimo di $\log P$; ora si ha

$$\log P = \log \mathfrak{N}! - \Sigma \log \mathfrak{N}_i!$$

Osserviamo poi che, per n molto grande, vale la formula di Stirling

$$n! = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$$

da cui

$$\log n! = \frac{1}{2}\log 2\pi n + n(\log n - 1).$$

Al limite per n infinito, conservando solo gli infiniti di ordine massimo, si può porre

$$\log n! = n(\log n - 1).$$

Con questa posizione si trova, tenendo presente la prima delle (14),

$$\log P = \mathfrak{N} \log \mathfrak{N} - \Sigma \mathfrak{N}_i \log \mathfrak{N}_i. \tag{15}$$

Dobbiamo dunque ricercare il massimo di questa espressione sotto le condizioni (14). È noto che per far questo basta introdurre due parametri α e β e ricercare il massimo senza condizioni dell'espressione

$$\log P - \alpha\mathfrak{N} - \beta W = \mathfrak{N} \log \mathfrak{N} - \\ - \Sigma \mathfrak{N}_i \log \mathfrak{N}_i - \alpha\Sigma\mathfrak{N}_i - \beta\Sigma w_i \mathfrak{N}_i$$

e per far questo basta scrivere che si annullano le derivate di questa espressione risp. alle $\mathfrak{N}_i$; che si ha cioè $-\log \mathfrak{N}_i - 1 - \alpha - \beta w_i = 0$ da cui

$$\mathfrak{N}_i = A e^{-\beta w_i} \tag{16}$$

dove la costante A sta al posto dell'altra $e^{-1-\alpha}$.

La formula (16), che è la relazione fondamentale della meccanica statistica, risolve completamente il nostro problema, poichè anche le due costanti A e β che in essa figurano possono determinarsi per mezzo delle (14) in funzione di $\mathfrak{N}$ e di W. La (16) esprime che la densità dei punti rappresentativi nello spazio delle fasi è proporzionale a $Ae^{-\beta w_i}$. Ad essa può darsi quindi anche opportunamente la forma seguente:

Il numero delle molecole le cui coordinate e i cui momenti sono compresi risp. entro i limiti

$$\begin{array}{llll} q_1 \text{ e } q_1 + dq_1, & q_2 \text{ e } q_2 + dq_2, \ldots, & q_f \text{ e } q_f + dq_f \\ p_1 \text{ e } p_1 + dp_1, & p_2 \text{ e } p_2 + dp_2, \ldots, & p_f \text{ e } p_f + dp_f \end{array}$$

è dato da

$$d\mathfrak{N} = g e^{-\beta w(p,\,q)} dq_1 dq_2 \ldots dq_f dp_1 dp_2 \ldots dp_f \tag{16'}$$

dove g e β sono costanti.

§ 7. **La legge di Maxwell.** — Siamo ora in grado di dimostrare il principio dell'equipartizione dell'energia. Supporremo perciò che le coordinate siano state scelte in modo che la forza viva prenda la forma ortogonale (10). Da (12) risulta subito che i momenti sono dati da

$$p_i = \frac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \dot{q}_i} = \mathfrak{M}_i \dot{q}_i$$

e quindi la forza viva prende, espressa per mezzo delle p, la forma

$$\mathfrak{T} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{\mathfrak{M}_i(q)}.$$

L'energia w è la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale $u(q_1, q_2, \ldots, q_f)$. Essa è dunque

$$w(q, p) = u(q) + \frac{1}{2} \Sigma p_i^2 / \mathfrak{M}_i(q).$$

Dobbiamo ora sostituire questa espressione in (16') e poi calcolare il valor medio dell'energia cinetica competente all'i-esimo grado di libertà, cioè di

$$\frac{1}{2} p_i^2 / \mathfrak{M}_i(q).$$

Tale valor medio è dato per definizione da

$$\overline{\frac{1}{2} \frac{p_i^2}{\mathfrak{M}_i(q)}} = \int \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{\mathfrak{M}_i} d\mathfrak{T} / \int d\mathfrak{T}.$$

Se vogliamo la media rispetto a tutte le molecole che stanno in una certa posizione dobbiamo, negli integrali precedenti, riguardare le q e i loro differenziali come delle costanti e integrare soltanto risp. alle p da $-\infty$ a $+\infty$, avendo posto per $d\mathfrak{T}$ l'espressione (16').

Gli integrali si effettuano facilmente tenendo presenti le note formule

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{k}}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-kx^2} dx = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{k^{\frac{3}{2}}}$$

e si trova infine

$$\overline{\frac{1}{2} \frac{p_i^2}{\mathfrak{M}_i}} = \frac{1}{2\beta}.$$

Da questa formula risulta che ad ogni grado di libertà compete l'energia cinetica media $\frac{1}{2\beta}$, e quindi che l'energia cinetica media di tutti i gradi di libertà è la stessa. Siccome poi si sa dalla (5) che ai gradi d

libertà traslatori corrisponde l'energia cinetica media $kT/2$, concludiamo che ogni grado di libertà avrà l'energia cinetica media $kT/2$, ciò che esprime appunto il principio dell'equipartizione dell'energia.

Si deduce inoltre $\frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2}$, cioè

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{17}$$

Con ciò la (16) prende la forma definitiva

$$d\mathfrak{N} = g e^{-\frac{w(p,q)}{kT}} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f. \tag{18}$$

Osserviamo fin da ora che la legge di ripartizione (18) ed il principio dell'equipartizione dell'energia che ne è una conseguenza, sono stati dedotti dalla meccanica classica. Troveremo in seguito però che la meccanica classica non è sempre applicabile ai sistemi atomici, e che essa in molti casi deve essere modificata con l'introduzione della teoria dei quanti. E troveremo in conseguenza che anche le leggi precedenti non sono in realtà sempre applicabili e vengono a costituire soltanto un limite valido per temperature elevate.

È interessante il caso particolare di molecole puntiformi: se supponiamo per semplicità che l'energia potenziale si annulli abbiamo

$$w = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2).$$

Si riconosce subito che la (18) può scriversi in questo caso nella forma

$$d\mathfrak{N} = c e^{-\frac{m}{2kT}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)} dx dy dz \tag{19}$$

ove $d\mathfrak{N}$ rappresenta il numero delle molecole le cui

componenti di velocità sono comprese entro i limiti $\dot{x}$ e $\dot{x}+d\dot{x}$, $\dot{y}$ ed $\dot{y}+d\dot{y}$, $\dot{z}$ e $\dot{z}+d\dot{z}$.

La (19) esprime la celebre legge di Maxwell di ripartizione delle velocità molecolari. Possiamo dare ad essa una forma un po' diversa cercando il numero delle molecole la cui velocità ha grandezza compresa tra v e $v+dv$. Per far questo consideriamo uno spazio (spazio rappresentativo delle velocità) in cui si prendono come coordinate $\dot{x}$, $\dot{y}$, $\dot{z}$. I punti corrispondenti alle velocità comprese tra v e $v+dv$ sono quelli contenuti nell'intercapedine tra le due sfere con centro nell'origine e raggi v e $v+dv$; che ha volume $4\pi v^2 dv$. La (19) può perciò scriversi nella forma

$$d\mathfrak{N} = 4\pi c v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

La costante c si determina con la condizione

$$\mathfrak{N} = \int d\mathfrak{N} = 4\pi c \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = c\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2}$$

si ha dunque infine

$$d\mathfrak{N} = 4\pi \mathfrak{N} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{kT}} v^2 dv. \tag{20}$$

Capitolo II.

Teoria elettromagnetica della luce.

§ 1. **Richiamo delle leggi dell'elettrologia.** — È noto che la teoria della luce, dal tempo della celebre controversia tra Newton e Huyghens fino ad oggi, ha subito una serie di evoluzioni e di perfezionamenti successivi. Infatti dopo che la scoperta e lo studio dei fenomeni di interferenza e di diffrazione ebbe portato al trionfo della tesi di Huyghens, che la luce cioè avesse una natura ondulatoria, si pensò sin oltre la seconda metà del diciannovesimo secolo che le ondulazioni costituenti la luce fossero una propagazione di vibrazioni elastiche trasversali in un ipotetico mezzo elastico, l'etere, che si pensava estendersi in tutto lo spazio compenetrando anche i corpi materiali.

Attorno al 1870 però Maxwell stabilì le sue celebri equazioni del campo elettromagnetico dalle quali risultava che una perturbazione del campo elettromagnetico è suscettibile di propagarsi nello spazio con velocità eguale al rapporto c tra le unità elettrostatica ed elettromagnetica di potenziale; rapporto il quale coincide numericamente con la velocità con cui, secondo esperienze ottiche, si propaga la luce nel vuoto. Questa ed altre coincidenze indussero Maxwell a proporre la teoria elettromagnetica della luce, secondo cui la luce è costituita dalla propagazione di vibrazioni del campo elettrico e magnetico. Le celebri esperienze iniziate da Hertz, provando che le onde hertziane, di origine cer-

tamente elettromagnetica, hanno, in scala diversa, tutte le proprietà caratteristiche delle onde luminose, portarono alla accettazione definitiva della teoria di Maxwell.

Per esporre la teoria elettromagnetica della luce dobbiamo anzitutto stabilire le equazioni fondamentali del campo elettromagnetico. Ricordiamo perciò alcune leggi fondamentali dell' elettrologia.

Indichiamo con E il campo elettrico e con D l'induzione elettrica espresse in unità elettrostatiche; tra E e D passa la relazione

$$D = \varepsilon E \tag{1}$$

dove ε è la costante dielettrica. Abbiamo poi l' equazione di Poisson

$$\operatorname{div} D = 4\pi\rho \tag{2}$$

dove ρ è la densità delle cariche elettriche.

Indichiamo poi con H e B il campo e l' induzione magnetica. Avremo intanto

$$B = \mu H \tag{3}$$

essendo μ la permeabilità magnetica. L' equazione di Poisson per il magnetismo si scrive poi

$$\operatorname{div} B = 0 \tag{4}$$

poichè, come è noto, non esistono cariche magnetiche isolate

Ricordiamo ancora che la circuitazione della forza elettrica (espressa in u. e. m.) lungo una linea chiusa (forza elettromotrice) è uguale, salvo il segno, alla derivata risp. al tempo t del flusso di induzione magnetica che traversa il circuito. Ricordiamo poi che, per il teorema di Stokes, la circuitazione di un vettore lungo

una linea è uguale al flusso della sua rotazione attraverso alla linea stessa. Abbiamo dunque:

$$\text{flusso di } c \operatorname{rot} E = -\frac{d}{dt} \text{ flusso di } B.$$

Il fattore c nel primo membro è dovuto al fatto che la forza elettromotrice è espressa in u. e. m., mentre il campo E in u. e. s. Siccome la relazione precedente vale per il flusso attraverso qualsiasi circuito troviamo che deve essere

$$\operatorname{rot} E = -\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t}. \tag{5}$$

Ricordiamo inoltre la legge fondamentale dell'elettromagnetismo, che dice che la circuitazione della forza magnetica lungo una linea chiusa è uguale a $4\pi i$, essendo i l'intensità di corrente elettrica (in u. e. m.) che si concatena con la linea. Anche a questa legge possiamo dare forma vettoriale procedendo in modo analogo al caso precedente. Si osservi infatti che, per il teorema di Stokes, la circuitazione della forza magnetica H è uguale al flusso attraverso al circuito di $rot\ H$; parimenti l'intensità i della corrente che attraversa il circuito è uguale al flusso della densità di corrente j attraverso al circuito.

Abbiamo dunque:

$$\text{flusso di } \operatorname{rot} H = 4\pi \text{ flusso di } j$$

e siccome questa equazione è applicabile a un circuito qualunque concludiamo

$$\operatorname{rot} H = 4\pi j. \tag{6}$$

A queste equazioni aggiungiamo l'equazione di continuità dell'elettricità, che esprime che l'aumento della

carica elettrica in un dato volume è uguale all'intensità della corrente elettrica che entra in esso. Vettorialmente l'equazione di continuità ha la nota forma

$$\text{div}\, j + \frac{1}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \tag{7}$$

dove il fattore c sta al solito per tener conto della differenza delle unità.

Da ultimo ricorderemo che se si ha un elemento di volume $d\tau$ attraversato da una corrente di densità j, il quale si trovi in un campo magnetico H l'elemento di volume è soggetto ad una forza, perpendicolare a j e ad H ed esprimibile con la formula

$$d\tau \cdot j \wedge H.$$

Se supponiamo che nel nostro elemento di volume si abbia anche una densità di elettricità ρ e quindi una carica elettrica $\rho d\tau$ su questa si eserciterà la forza elettrica

$$d\tau \cdot \rho E.$$

Complessivamente la forza elettromagnetica che agisce sull'elemento di volume sarà

$$dF = d\tau \cdot (\rho E + j \wedge H).$$

Osserviamo d'altra parte che se con V si indica la velocità con cui si muovono le cariche elettriche abbiamo evidentemente

$$j = \frac{\rho}{c} V \tag{8}$$

e quindi all'espressione di dF si può dare anche la forma

$$dF = \left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right) \rho d\tau. \tag{9}$$

Di qui si trova subito l'espressione della forza che agisce sopra una carica elettrica puntiforme e; basta perciò porre nella (9) e al posto di $\rho d\tau$; si trova così che la forza è

$$F = e\left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right). \tag{9'}$$

§ 2. **Le equazioni di Maxwell.** — Osserviamo ora che la legge espressa dalla (6) è valida soltanto nel caso stazionario, in cui cioè le varie grandezze non variano col tempo. Che debba essere così si riconosce subito prendendo la div dei due membri di (6). Infatti si ha, per una nota formula di calcolo vettoriale, div rot $H = 0$, mentre la div del secondo membro, in virtù di (7), è $-\frac{4\pi}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t}$, e si annulla soltanto se ρ non varia col tempo. Dobbiamo dunque cercare una modificazione della (6) che sia valida anche per il caso di campi variabili. Per fare questo osserviamo che il secondo membro di (6) dovrà essere un vettore che abbia divergenza nulla e che nel caso stazionario si riduca a $4\pi j$. Il modo più semplice di soddisfare a queste due condizioni è di porre

$$\text{rot}\, H = \frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t} + 4\pi j. \tag{10}$$

In questo modo infatti la seconda condizione resta automaticamente verificata. Quanto alla prima osserviamo che si ha (7), (2)

$$\text{div}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t} + 4\pi j\right) = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\,\text{div}\, D + 4\pi\,\text{div}\, j = \frac{4\pi}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{4\pi}{c}\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

come appunto doveva essere.

Noi ammetteremo, e la cosa è giustificata dalle sue conseguenze, che nel caso dei campi variabili la (6) debba

essere sostituita dalla (10). Quanto al termine addizionale $\frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t}$ nel secondo membro di (10), Maxwell lo interpretò come una corrente di densità $j = \frac{1}{4\pi c}\frac{\partial D}{\partial t}$ che si genera nel dielettrico quando varia il campo elettrico; e chiamò tale corrente, corrente di spostamento.

Raccogliendo le equazioni (2) (4) (5) (10) otteniamo le quattro equazioni di Maxwell per il campo elettromagnetico.

Esse sono dunque

$$(11)\qquad \begin{cases} \operatorname{div} D = 4\pi\rho \\ \operatorname{div} B = 0 \\ \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t} \\ \operatorname{rot} H = \frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t} + 4\pi j. \end{cases}$$

Un caso particolare notevole delle (11) si ottiene ammettendo che il mezzo in cui si studia il campo elettromagnetico sia un dielettrico omogeneo in cui non si abbiano cariche elettriche e, naturalmente, neanche correnti. In questo caso le (11) prendono la forma, (1) (3)

$$(12)\qquad \begin{cases} \operatorname{div} E = 0 \\ \operatorname{div} H = 0 \\ \operatorname{rot} E = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial H}{\partial t} \\ \operatorname{rot} H = \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial E}{\partial t}. \end{cases}$$

che è la forma appropriata allo studio dell'ottica dei mezzi trasparenti.

Un altra forma importante delle (11) si ottiene nel caso che le cariche elettriche che generano il campo

siano nel vuoto; è questo il caso adatto allo studio della fisica atomica; poichè secondo questa, le proprietà elettriche della materia sono dovute alle cariche elettriche che in essa sono contenute e quindi l'esistenza della costante dielettrica e della permeabilità magnetica deve, in ultima analisi, ridursi alla presenza di queste. Tale forma delle (11) si ottiene ponendo in esse

$$E = D,\ H = B,\ j = \frac{1}{c}\rho V.$$

Si trova così

$$(13)\qquad \begin{cases} \operatorname{div} E = 4\pi\rho \\ \operatorname{div} H = 0 \\ \operatorname{rot} E = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial H}{\partial t} \\ \operatorname{rot} H = \dfrac{1}{c}\left(\dfrac{\partial E}{\partial t} + 4\pi\rho V\right). \end{cases}$$

§ 3. **Onde piane.** — Vogliamo anzitutto far vedere che, secondo le equazioni di Maxwell, le perturbazioni elettromagnetiche si propagano nel vuoto e nei mezzi dielettrici. Prenderemo perciò le equazioni di Maxwell nella forma (12).

Come caso particolare più semplice studieremo la propagazione di onde elettromagnetiche piane perpendicolari all'asse delle x; ricercheremo cioè le soluzioni delle (12) per cui i vettori E ed H dipendono solo da x e da t, e non da y e z.

In questa ipotesi si annullano tutte le derivate risp. a y e z e le (12), sotto forma scalare, si scrivono

$$(\alpha)\qquad \frac{\partial E_x}{\partial x} = 0 \qquad\qquad (\beta)\qquad \frac{\partial H_x}{\partial x} = 0$$

$$(\gamma)\quad \begin{cases} 0 = -\dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial H_x}{\partial t} \\ -\dfrac{\partial E_z}{\partial x} = -\dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial H_y}{\partial t} \\ \dfrac{\partial E_y}{\partial x} = -\dfrac{\mu}{c}\dfrac{\partial H_z}{\partial t} \end{cases} \qquad (\delta)\quad \begin{cases} 0 = \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial E_x}{\partial t} \\ -\dfrac{\partial H_z}{\partial x} = \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial E_y}{\partial t} \\ \dfrac{\partial H_y}{\partial x} = \dfrac{\varepsilon}{c}\dfrac{\partial E_z}{\partial t}. \end{cases}$$

Da (α) e dalla prima delle (δ) deduciamo intanto $E_x =$ costante, e parimenti da (β) e dalla prima delle (γ), $H_x =$ costante.

Questo ci dice che le componenti dei campi elettrico e magnetico nella direzione x sono costanti nello spazio e nel tempo. Siccome poi a noi interessano essenzialmente i campi variabili, potremo senz'altro porre

$$E_x = H_x = 0.$$

Possiamo poi derivare risp. ad x la seconda delle (γ) e risp. a t la terza (δ) ed eliminare quindi dalle due $\dfrac{\partial^2 H_y}{\partial x \partial t}$; troviamo così per E_z l'equazione differenziale

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial x^2} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 E_z}{\partial t^2} = 0.$$

Con un identico processo di eliminazione si trova che la stessa equazione differenziale vale anche per le componenti E_y, H_y, H_z. Indicando genericamente con u una qualunque delle 4 componenti E_y, E_z, H_y, H_z abbiamo dunque

$$(14)\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0.$$

Dove si è posto

$$(15)\qquad v = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}.$$

L'equazione differenziale (14), nota nell'analisi col nome di equazione delle corde vibranti, si integra facilmente cambiando le variabili indipendenti x, t nelle altre due

(ε) $$\xi = x - vt, \quad \eta = x + vt.$$

Si trova allora

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial \eta}\frac{\partial \eta}{\partial t} = -v\frac{\partial u}{\partial \xi} + v\frac{\partial u}{\partial \eta} = v\left(\frac{\partial u}{\partial \eta} - \frac{\partial u}{\partial \xi}\right)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial t} = v^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} - 2\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta}\right)$$

parimenti si trova

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + 2\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta}.$$

Sostituendo in (14) si trova l'equazione semplicissima

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi \partial \eta} = 0.$$

Questa equazione si integra osservando che, siccome è $\frac{\partial}{\partial \xi}\frac{\partial u}{\partial \eta} = 0$, $\frac{\partial u}{\partial \eta}$ deve essere funzione dalla sola η; sia p. es.

$$\frac{\partial u}{\partial \eta} = \varphi(\eta).$$

Integrando risp. ad η e osservando che la costante di integrazione può tuttavia dipendere da ξ ed è da porsi eguale ad una funzione arbitraria $f_1(\xi)$ della ξ si trova

$$u = \int \varphi(\eta) d\eta + f_1(\xi).$$

Ponendo infine

$$f_2(\eta) = \int \varphi(\eta) d\eta$$

troviamo

$$u = f_1(\xi) + f_2(\eta)$$

od anche, ponendo al posto di ξ e di η le loro espressioni (ε) abbiamo l'integrale generale di (14) nella forma

$$u = f_1(x - vt) + f_2(x + vt). \tag{16}$$

Dove f_1 ed f_2 rappresentano due funzioni arbitrarie.

Osserviamo ora che se si considerano i valori della f_1 in un punto x_1, all'istante t_1, e in un punto x_2 all'istante t_2, perchè questi due valori siano uguali basta che sia

$$x_1 - vt_1 = x_2 - vt_2$$

cioè

$$x_2 - x_1 = v(t_2 - t_1).$$

Questo vuol dire che se si parte con velocità v dal punto x_1 all'istante t_1, si giunge in x_2 all'istante t_2. Possiamo dunque dire che i valori di f_1, si propagano lungo l'asse x con la velocità v. Parimenti si riconosce che i valori di $f_2(x + vt)$ si propagano, anch'essi con velocità v, nella direzione negativa dell'asse x. Ricordando poi che la u sta a rappresentare una qualsiasi delle componenti traversali del campo elettrico o magnetico, concludiamo che una perturbazione elettromagnetica piana può sempre decomporsi nella sovrapposizione di due che si propagano entrambi con velocità v e conservando ciascuna inalterata la sua forma, una nella direzione positiva e l'altra in quella negativa dell'asse x.

Dalla (15) risulta che nel vuoto, essendo $\varepsilon = \mu = 1$ si ha $v = c$, e cioè la velocità di propagazione delle onde elettromagnetiche nel vuoto è uguale al rapporto c tra

le unità elettrostatiche ed elettromagnetiche. Ora si trova che la velocità della luce nel vuoto coincide appunto col valore di tale rapporto. E da questo fatto Maxwell fu condotto ad affermare che le ondulazioni luminose non sono altro che una propagazione di perturbazioni elettromagnetiche.

Si sa dall'ottica che la velocità di propagazione della luce in un mezzo di indice di rifrazione n è

$$v = \frac{c}{n}.$$

Confrontando questa equazione con la (15) troviamo

(17) $$n = \sqrt{\varepsilon\mu}.$$

Od anche, siccome la permeabilità magnetica dei corpi non ferromagnetici è sempre estremamente poco differente da 1, può porsi con sufficiente approssimazione

(17') $$n = \sqrt{\varepsilon}.$$

Il confronto della relazione precedente con l'esperienza è mostrato nella seguente tabella (gli indici di rifrazione sono dati per la luce D del sodio)

SOSTANZA	n	$\sqrt{\varepsilon}$
Ossigeno	1,000272	1,000273
Azoto.	1,000297	1,000300
Vetro (flint)	1,51	2,5
Solfuro di carbonio. .	1,63	1,65
Acqua	1,333	9

Come si vede essa per alcuni casi, specialmente per i gas, è abbastanza bene verificata; in altri invece essa cade completamente in difetto. La ragione di questa discrepanza è da ricercarsi nel fatto che la costante dielettrica, quale risulta dalle ordinarie misure, è determinata dalla polarizzazione elettrica *per campi costanti*; invece i campi elettrici della luce sono variabili con frequenza dell'ordine di 10^{15} periodi al secondo e per tali frequenze si producono dei fenomeni di risonanza delle particelle elettriche contenute nella materia; per effetto di questi in qualche caso il valore della costante dielettrica per campi di frequenze ottiche può essere totalmente diverso da quello per campi statici o di frequenza relativamente piccola. In relazione a questo fatto si trova che per solito la (17) è assai bene verificata nel caso delle onde Hertziane, che hanno frequenza assai più piccola delle onde luminose. Vedremo in seguito come, tenendo conto di queste circostanze si possa costruire una teoria della dispersione che rende conto in particolare delle divergenze tra la (17′) e l'esperienza.

Vogliamo ora particolarizzare la soluzione delle onde piane in modo da trovare quella corrispondente ad un'onda luminosa sinusoidale polarizzata rettilineamente. Per trovare questa soluzione cominciamo coll'ammettere che il vettore elettrico vibri nella direzione dell'asse y, che sia cioè

$$E_z = 0.$$

Dalla seconda delle (γ) e dalla terza delle (δ) si deduce allora che è $\frac{\partial H_y}{\partial x} = \frac{\partial H_y}{\partial t} = 0$, cioè che $H_y =$ costante; se, al solito, ci interessiamo soltanto per le parti variabili dei campi possiamo porre anche in questo caso

$$H_y = 0$$

con che il campo magnetico si riduce all'unica componente H_z.

Il campo elettrico E_y sarà dalla forma (16). Ora noi porremo la funzione arbitraria f_2, che corrisponde alla propagazione verso le x negative, $= o$; l'altra funzione arbitraria f_1 verrà poi determinata ponendo

$$E_y = A \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt); \tag{18}$$

dove A è l'ampiezza, λ la lunghezza d'onda e v/λ la frequenza.

Sostituendo questa espressione di E_y nella terza delle (γ) e nella seconda delle (δ) troviamo, ricordando la (15)

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{2\pi}{\lambda} A \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{2\pi v}{\lambda} A \sin \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt).$$

Integrando queste equazioni troviamo infine, ponendo al solito eguale a zero un campo addizionale costante

$$H_z = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} A \cos \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E_y. \tag{19}$$

Concludiamo che in un'onda piana polarizzata i vettori elettrico e magnetico vibrano in direzioni perpendicolari tra di loro e alla direzione della propagazione (onde trasversali). Inoltre l'intensità del campo magnetico è in ogni punto proporzionale a quella del campo elettrico per il fattore $\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}$ che, nel caso che la propagazione avvenga nel vuoto, si riduce ad 1. Cosicchè *nel*

vuoto l'intensità del campo elettrico risulta eguale a quella del campo magnetico:

$$E_y = H_z . \tag{19'}$$

Prima di abbandonare quest'argomento vogliamo ancora trovare l'intensità della nostra onda, cioè l'energia che traversa in un secondo un cm² di sezione presa perpendicolarmente all'asse x.

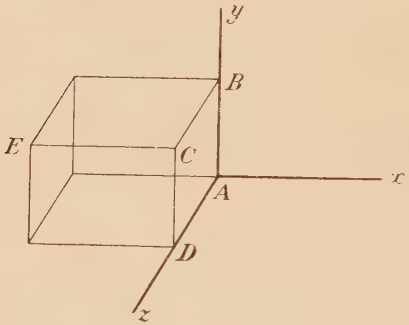

Fig. 5.

Calcoliamo per es. quanta energia attraversa in un secondo il quadrato A, B, C, D di area 1 nel piano yz (fig. 5). Siccome la nostra onda si propaga con la velocità v avremo che tale energia sarà quella che, all'istante iniziale, si trova nel prisma $A\,E$ di base A, B, C, D e altezza $CE = v$. Il volume di questo prisma è v. Dobbiamo calcolare ora l'energia elettrica e magnetica contenuta in esso. Ricordiamo perciò dall'elettrologia che le densità delle energie elettrica e magnetica localizzate nello spazio sono risp. $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$ e $\frac{\mu H^2}{8\pi}$; in totale dunque

$$\frac{\varepsilon E^2 + \mu H^2}{8\pi}.$$

Od anche, ricordando le (19) e (18)

$$\frac{\varepsilon E^2 + \mu H^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon E^2}{4\pi} = \frac{\varepsilon A^2}{4\pi} \cos^2 \frac{2\pi}{\lambda}(x - vt).$$

Il valor medio di questa densità di energia si ottiene subito ricordando che la media del quadrato del seno e del coseno è $\frac{1}{2}$, e risulta

$$\frac{\varepsilon A^2}{8\pi}.$$

L'energia contenuta nel prisma AE, cioè l'intensità della radiazione, risulta dunque

$$\mathfrak{I} = \frac{\varepsilon A^2}{8\pi} v. \tag{20}$$

Notiamo in particolare che l'*intensità* risulta *proporzionale al quadrato dell'ampiezza.*

Nel caso particolare che la luce si propaghi nel vuoto la (20) diventa

$$\mathfrak{I} = \frac{cA^2}{8\pi}. \tag{21}$$

§ 4. **La propagazione dell'energia elettromagnetica.** — Vogliamo ora accennare brevemente al problema della propagazione di una perturbazione elettromagnetica di forma qualsiasi. Per far questo prendiamo la rotazione di ambo i membri della terza delle (12). Ricordando la formula di calcolo vettoriale rot rot A = grad div $A - \Delta A$, dove A è un vettore qualunque, si trova

$$\text{grad div } E - \Delta E = -\frac{\mu}{c}\frac{\partial}{\partial t}\text{rot } H.$$

Tenendo poi presente la prima e la quarta delle (12) ricaviamo da questa equazione, ricordando anche la (15)

$$\Delta E - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0. \tag{22}$$

Una equazione perfettamente analoga vale anche pel campo H. Si potrebbe dimostrare che la (22) che, nel

caso particolare delle onde piane, si riduce alla (14), corrisponde alla propagazione della perturbazione elettromagnetica con velocità v, e che da essa può dedursi una formula che dà la precisazione del principio di Huyghens dell'ottica ondulatoria.

Passiamo ad esaminare come avviene la propagazione dell'energia elettromagnetica. Osserviamo perciò che dall'espressione (9) della forza che agisce sopra le cariche contenute in un elemento di volume $d\tau$, risulta che la potenza delle forze medesime è

$$d\mathcal{S} = dF \times V = \left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right) \rho d\tau V = E \times V \rho d\tau.$$

Indicando allora con $\mathcal{S}$ la potenza delle forze elettromagnetiche che si esercitano sulle cariche entro un certo volume τ si ha

$$\mathcal{S} = \int_{\tau} E \times V \rho d\tau.$$

L'espressione precedente può trasformarsi tenendo presenti le due ultime (13), il teorema di Gauss e la identità vettoriale

$$A \times \operatorname{rot} B - B \times \operatorname{rot} A = - \operatorname{div} A \wedge B.$$

Si trova così successivamente

$$\mathcal{S} = \int_{\tau} E \times V \rho d\tau = \int_{\tau} \frac{c}{4\pi} E \times \left(\operatorname{rot} H \quad \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t}\right) d\tau =$$

$$= \frac{c}{4\pi} \int_{\tau} \left| E \times \left(\operatorname{rot} H \quad \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t}\right) \quad H \times \left(\operatorname{rot} E + \frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}\right) \right| d\tau =$$

$$= \frac{c}{4\pi} \int_{\tau} (E \times \operatorname{rot} H \quad H \times \operatorname{rot} E) d\tau \quad \frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \left(E \times \frac{\partial E}{\partial t} + H \times \frac{\partial H}{\partial t}\right) d\tau =$$

$$= - \frac{c}{4\pi} \int_{\tau} \operatorname{div} (E \wedge H) d\tau - \frac{d}{dt} \int_{\tau} \frac{E^2 + H^2}{8\pi} d\tau =$$

$$= \text{flusso entrante di } \frac{c}{4\pi} E \wedge H \quad \frac{d}{dt} \int_{\tau} \frac{E^2 + H^2}{8\pi} d\tau.$$

Osserviamo ora che $W = \int \frac{E^2 + H^2}{8\pi} d\tau$ è l'energia elettromagnetica contenuta nello spazio τ. Possiamo dunque scrivere

(23) $$\mathfrak{F} + \frac{dW}{dt} = \text{flusso entrante di } \frac{c}{4\pi} E \wedge H.$$

Osserviamo ora che il primo membro di questa equazione rappresenta evidentemente la quantità totale di energia elettromagnetica che entra nello spazio τ. Concludiamo che la potenza dell'energia elettromagnetica che entra in un certo spazio è uguale al flusso entrante del vettore

(24) $$\frac{c}{4\pi} E \wedge H$$

che si dice vettore di Poynting e che rappresenta dunque la densità della corrente di energia.

Notiamo in particolare, che nel caso delle onde elettromagnetiche piane propagantisi nel vuoto, E ed H hanno eguale grandezza e sono perpendicolari tra di loro e alla direzione di propagazione della luce. Il vettore di Poynting ha dunque la direzione della propagazione e grandezza

$$\frac{cE^2}{4\pi}.$$

Il suo valore medio risulta dunque, tenendo presente la (17), uguale a

$$\frac{cA^2}{8\pi}.$$

Si ritrova così l'espressione (21) per l'intensità luminosa.

§ 5. **Quantità di moto elettromagnetica.** — Consideriamo un punto carico con la quantità di elettricità e che sia investito da un'onda elettromagnetica piana polarizzata col vettore elettrico parallelo all'asse y, che si propaghi nel vuoto in direzione x. La forza che agisce sul nostro punto è, conformemente alla (9'),

$$F = e\left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right).$$

Il lavoro effettuato da questa forza nel tempo dt è

$$dL = e\left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right) \times V dt = eE \times V dt.$$

Ricordiamo ora che nella nostra onda si ha, per la (19'), $E_y = H_z$ e tutte le altre componenti di E e di H si annullano.

Troviamo perciò

$$dL = eE_y V_y dt\,; \quad F_x = \frac{e}{c} V_y H_z = \frac{e}{c} V_y E_y$$

da cui

$$\frac{1}{c} dL = F_x dt.$$

Integrando questa equazione in un intervallo qualsiasi di tempo troviamo

$$\frac{1}{c} L = \int F_x dt.$$

Questa equazione può leggersi: Quando le forze elettromagnetiche di un'onda luminosa effettuano un lavoro L sopra una carica elettrica, le imprimono anche, nella direzione di propagazione dell'onda, un impulso $\frac{L}{c}$.

Osserviamo ora che quando un corpo assorbe da un'onda luminosa l'energia W, tale energia viene fornita ad esso sotto forma di lavoro effettuato dal campo elettromagnetico dell'onda luminosa sopra i corpuscoli elettrici che sono contenuti nel corpo; in base al risultato precedente possiamo dunque concludere che tutte le volte che un corpo assorbe l'energia luminosa W, gli viene trasmesso l'impulso W/c nella direzione di propagazione della luce.

Possiamo interpretare questo risultato introducendo la nozione di quantità di moto elettromagnetica; ammettendo cioè che all'energia luminosa W sia collegata una quantità di moto (quantità di moto elettromagnetica) data da

(25) $$G = \frac{W}{c}.$$

Quando un corpo assorbe l'energia W esso assorbe insieme anche la sua quantità di moto elettromagnetica e subisce perciò l'impulso (25).

Come applicazione di queste considerazioni supponiamo che un'onda piana d'intensità $\mathcal{I}$ cada sopra uno schermo perfettamente assorbente di area S. L'energia assorbita dallo schermo in un secondo è $\mathcal{I}S$. Concludiamo che lo schermo riceverà perciò un impulso $\frac{\mathcal{I}S}{c}$ ogni secondo, e siccome l'impulso nell'unità di tempo non è altro che la forza, abbiamo che sullo schermo viene a esercitarsi una forza

$$\frac{\mathcal{I}S}{c}.$$

Ossia la luce esercita sopra un corpo che la assorbe una pressione data, per unità d'area, da

(26) $$p = \frac{\mathcal{I}}{c}.$$

Se lo schermo fosse riflettente invece che assorbente la quantità di moto della luce nella riflessione si invertirebbe e la sua variazione (vettoriale) sarebbe perciò doppia che nel caso precedente; in conseguenza la pressione esercitata sullo schermo risulterebbe doppia della (26).

Esperienze delicatissime hanno potuto dimostrare che la luce esercita effettivamente sui corpi una pressione rappresentabile con la (26).

In generale si potrebbe dimostrare che la densità della quantità di moto elettromagnetica in un campo elettromagnetico qualunque è data da

$$\frac{1}{4\pi c} E \wedge H. \tag{27}$$

Da questa espressione si ritrova facilmente, nel caso delle onde piane, la formula (25).

§ 6. **Teoria della dispersione.** — Vogliamo ora occuparci nella teoria elettromagnetica della dispersione. Noi vedremo in seguito che in tutte le sostanze sono contenuti dei corpuscoli carichi di elettricità che prendono il nome di elettroni. È appunto all'azione esercitata da questi corpuscoli sopra la propagazione della luce che è dovuta la dispersione. Noi supporremo provvisoriamente che gli elettroni siano trattenuti nelle loro posizioni di equilibrio da una forza di richiamo elastica, cioè proporzionale allo spostamento. Indichiamo con ξ lo spostamento del corpuscolo e con m la sua massa; supponiamo poi che la forza di richiamo sia data da

$$-4\pi^2\nu_0^2 m\xi,$$

dove ν_0 è una costante.

Allora l'equazione del moto del corpuscolo, quando su di esso non agiscono altre forze, sarà:

$$m\ddot{\xi} + 4\pi^2\nu_0^2 m\xi = 0.$$

L'integrale di questa equazione ci dà, come è noto, un moto sinusoidale di frequenza ν_0. Supponiamo ora che sul nostro corpuscolo agisca il campo elettrico alternato E di un'onda luminosa di frequenza ν. Sarà

$$E = A \cos 2\pi\nu t$$

essendo A l'ampiezza dell'onda. L'equazione del moto del corpuscolo sarà allora (e essendo la sua carica)

$$(\alpha) \qquad m\ddot{\xi} + 4\pi^2\nu_0^2 m\xi = eE.$$

Noi cercheremo di soddisfare questa equazione ponendo

$$\xi = \xi_0 \cos 2\pi\nu t$$

con ξ_0 costante; si trova allora

$$\ddot{\xi} = -4\pi^2\nu^2\xi_0 \cos 2\pi\nu t = -4\pi^2\nu^2\xi$$

e sostituendo nella (α) abbiamo

$$4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)m\xi = Ee$$

da cui

$$\xi = \frac{eE}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)}.$$

Il momento elettrico del nostro corpuscolo sarà

$$e\xi = \frac{e^2 E}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)}$$

ed il momento dell'unità di volume della sostanza, indicando con $\mathfrak{N}$ il numero di oscillatori per cm^3, è

$$\mathfrak{N} e\xi = \frac{\mathfrak{N} e^2}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)} E.$$

Il coefficiente di E,

$$\chi = \frac{\mathfrak{N} e^2}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)}$$

ci rappresenta la suscettività dielettrica del mezzo; come si vede questa è funzione della frequenza ν. Sarà quindi funzione della frequenza anche la costante dielettrica

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{\mathfrak{N} e^2}{\pi m(\nu_0^2 - \nu^2)}. \tag{28}$$

Ricordando la (17') troviamo ora per l'indice di rifrazione

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + \frac{\mathfrak{N} e^2}{\pi m(\nu_0^2 - \nu^2)}}.$$

Questa formula è in realtà valida solo per $\mathfrak{N}$ molto piccolo, poichè altrimenti gli oscillatori si influenzano

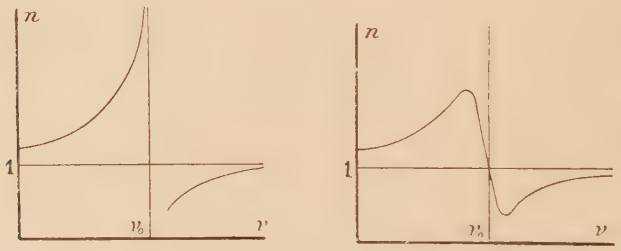

Fig. 6.

tra di loro. Supponendo $\mathfrak{N}$ molto piccolo si può sviluppare il radicale trascurando i termini in $\mathfrak{N}^2$, e si trova

$$n = 1 + \frac{\mathfrak{N} e^2}{2\pi m(\nu_0^2 - \nu^2)}. \tag{29}$$

La fig. 6-*a* ci dà l'andamento di n secondo la (29). Da essa risulta che, per frequenza minore delle frequenze caratteristiche degli oscillatori atomici n è più

grande di 1, e va crescendo con la frequenza mentre per frequenze maggiori esso è minore di 1 e cresce con la frequenza tendendo per difetto ad 1 per $\nu = \infty$.

In vicinanza della frequenza caratteristica n presenta poi una caratteristica anomalia (dispersione anomala). In realtà si trova che l'andamento dell'indice di rifrazione in vicinanze delle frequenze caratteristiche è piuttosto simile a quello della fig. 6-*b* e solo nel caso dei vapori metallici si approssima assai a quello dato dalla fig. 6-*a*.

Ciò dipende dal fatto che gli oscillatori sono sempre più o meno smorzati. Se si fosse tenuto conto dello smorzamento si sarebbe appunto trovato un andamento simile a quello della fig. 6-*b*, con l'anomalia tanto meno accentutata quanto più forte è lo smorzamento.

Notiamo infine che la (29) rende anche conto delle proprietà di rifrazione dei raggi X i quali, come si sa, non sono altro che vibrazioni analoghe alla luce visibile che però hanno una frequenza qualche migliaio di volte maggiore. In questo caso, trascurando ν_0 di fronte a ν la (29) si scrive

$$n = 1 - \frac{\mathfrak{N}e^2}{2\pi m\nu^2}. \tag{30}$$

Siccome ν è molto grande, n risulta assai prossimo ad 1; tanto che per molto tempo si era ritenuto che i raggi X non si rifrangessero attraverso i corpi.

Solo recentemente si è potuto mettere in evidenza un indice di rifrazione dei raggi X, il quale è risultato effettivamente leggermente minore di 1 e assai ben rappresentabile con la formula (30).

§ 7. **L'irraggiamento elettromagnetico.** — Accenneremo ora brevemente alla teoria elettromagnetica dell'irradiazione. Osserviamo fin d'ora che tale teoria dà

bensì risultati corrispondenti all'esperienza nel caso che i sistemi che si considerano abbiano dimensioni macroscopiche, come sarebbe p. e. il caso dell'irradiazione di una antenna radiotelegrafica o di un oscillatore Hertziano; quando invece la si applichi all'irradiazione di un sistema di dimensioni atomiche essa non corrisponde più all'esperienza. È appunto in gran parte lo studio delle divergenze tra la teoria elettromagnetica dell'irradiazione e l'esperienza che ha condotto allo sviluppo della teoria dei quanti. Tuttavia lo studio di tale teoria ha, anche per la fisica atomica, una importanza grandissima; ciò è dovuto al fatto che essa, pur non corrispondendo esattamente all'esperienza, dà tuttavia una prima approssimazione ad essa, tanto più valida quanto più grande è il sistema che si considera, e che permette in molti casi di trarre conclusioni assai importanti.

Supponiamo dunque di avere in un certo spazio delle cariche elettriche in movimento. Noi conosceremo allora in ogni punto la densità elettrica ρ e la velocità delle cariche V. Sostituendo questi valori nelle (13) esse possono integrarsi e ci determinano in ogni punto dello spazio e per ogni istante il campo elettrico E e quello magnetico H. Possiamo allora calcolare in ogni punto il vettore di Poynting (24). Il flusso di questo vettore che esce da una superficie chiusa contenente nel suo interno tutte le cariche, ci determina appunto l'energia che viene irradiata nell'unità di tempo.

Senza entrare nello sviluppo di questo calcolo ne diamo il risultato. Supponiamo anzitutto di avere una unica carica elettrica puntiforme e, ed indichiamo con Γ la sua accelerazione. Si trova allora che la potenza da essa irradiata è, in prima approssimazione

$$W = \frac{2}{3}\frac{e^2\Gamma^2}{c^3}. \tag{31}$$

Si noti in particolare che tale potenza è nulla per $\Gamma = 0$, cioè: una particella elettrica irradia energia soltanto quando il suo moto non è rettilineo uniforme.

Una formula molto simile a (31) serve anche a calcolare l'irradiazione di un sistema di più cariche elettriche. Supponiamo di avere un sistema di cariche elettriche puntiformi $e_1, e_2, \dots, e_n$ che si muovano con le accelerazioni $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$. Si trova allora che l'irradiazione nell'unità di tempo è data (1) da

$$W = \frac{2}{3}\frac{(e_1\Gamma_1 + e_2\Gamma_2 + \dots + e_n\Gamma_n)^2}{c^3} = \frac{2}{3}\frac{(\Sigma e\Gamma)^2}{c^3}$$

A questa espressione può darsi anche un'altra forma. Indichiamo perciò con P il momento elettrico del sistema, cioè il vettore di componenti

$$P_x = \Sigma e_i x_i, \quad P_y = \Sigma e_i y_i, \quad P_z = \Sigma e_i z_i.$$

Si deduce di qui subito $\Sigma e \Gamma = \ddot{P}$; l'irradiazione del sistema diventa dunque

$$W = \frac{2}{3}\frac{\ddot{P}^2}{c^3}. \tag{32}$$

Prima di passare alle applicazioni, notiamo ancora come il fatto che una particella elettrica in movimento irradia energia nello spazio, si manifesta con una specie di resistenza d'attrito al moto della particella. Tale resistenza, detta reazione di radiazione, è rappresentata, nel caso di un'unica particella, dalla forza

$$\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\dot{\Gamma}.$$

(1) Perchè questa formula sia valida occorre che le particelle nel loro movimento restino sempre entro una regione di dimensioni abbastanza piccole perchè la luce impieghi a traversarla un tempo breve in confronto ai tempi periodici del movimento; o, in altre parole, piccola in confronto alla lunghezza d'onda emessa.

Come prima applicazione vogliamo calcolare l'energia irradiata da un sistema il cui momento elettrico vari sinusoidalmente col tempo. Un tale sistema ci è rappresentato p. e. da un oscillatore Hertziano percorso da corrente alternata sinusoidale, o anche da un corpuscolo elettrico che si muova di moto oscillatorio. Supponiamo dunque che sia

$$P = P_0 \sin 2\pi\nu t.$$

Si ha $\ddot{P} = -4\pi^2\nu^2 P_0 \sin 2\pi\nu t$; sostituendo in (32) si trova

$$W = \frac{32\pi^4\nu^4 P_0^2 \sin^2 2\pi\nu t}{3c^3}.$$

Interessa specialmente conoscere il valore medio della energia irradiata; tenendo presente che $\overline{\sin^2 2\pi\nu t} = \frac{1}{2}$ esso risulta

$$\overline{W} = \frac{16\pi^4\nu^4 P_0^2}{3c^3}. \tag{33}$$

Tale energia viene irradiata sotto forma di radiazione di frequenza ν.

Se per es. il sistema è un oscillatore Hertziano di lunghezza l percorso da una corrente alternata $i = i_0 \cos 2\pi\nu t$ (u.e.m.), si ha che la carica elettrica sulle due capacità terminali, indipendentemente dal segno, è, in u.e.s.

$$q = c\int i\,dt = \frac{c i_0}{2\pi\nu} \sin 2\pi\nu t.$$

Si ha dunque

$$P = lq = \frac{c i_0 l}{2\pi\nu} \sin 2\pi\nu t$$

e quindi

$$P_0 = \frac{c i_0 l}{2\pi\nu}.$$

Sostituendo in (33) si trova l'energia irradiata dall'oscillatore

$$W = \frac{4\pi^2 i_0^2 l^2 \nu^2}{3c}.$$

§ 8. **Le componenti armoniche della radiazione.** — Nel caso generale il momento elettrico P, e quindi le sue componenti P_x, P_y, P_z saranno funzioni qualunque del tempo. Ora si sa dall'analisi (sviluppo in serie di Fourier) che una funzione periodica qualunque può rappresentarsi come somma di funzioni sinusoidali aventi come frequenze, la frequenza fondamentale della funzione data e tutti i suoi multipli interi (armoniche). Se la funzione non è periodica essa è tuttavia, sotto condizioni abbastanza larghe, suscettibile di sviluppo nella somma di funzioni sinusoidali; soltanto le frequenze di queste, invece di formare una successione discreta come nel caso precedente, formano in generale una successione continua, per modo che la somma diventa un integrale. Noi scriveremo dunque

$$\begin{cases} P_x = \sum_i P_{0x}^{(i)} \sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i) \\ P_y = \sum_i P_{0y}^{(i)} \sin(2\pi\nu_i t + \chi_i) \\ P_z = \sum_i P_{0z}^{(i)} \sin(2\pi\nu_i t + \psi_i) \end{cases}$$

intendendo che, in particolari condizioni, il simbolo $\sum_i$ possa venir sostituito con un integrale. Dalle espressioni precedenti si deduce:

$$\ddot{P}_x = -4\pi^2 \sum_i \nu_i^2 P_{0x}^{(i)} \sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i)$$

e quindi

$$\ddot{P}_x^2 = 16\pi^4 \sum_{ik} \nu_i^2 \nu_k^2 P_{0x}^{(i)} P_{0x}^{(k)} \sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i) \sin(2\pi\nu_k t + \varphi_k).$$

Per trovare il valore medio di questa espressione basta osservare che

$$\sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i)\sin(2\pi\nu_i t + \varphi_k) =$$

$$= \frac{1}{2}\cos[2\pi(\nu_i - \nu_k)t + \varphi_i - \varphi_k] - \frac{1}{2}\cos[2\pi(\nu_i + \nu_k)t + \varphi_i + \varphi_k]$$

e quindi

$$\overline{\sin(2\pi\nu_i t + \varphi_i)\sin(2\pi\nu_k t + \varphi_k)} = \begin{cases} 0 & \text{se} \quad i \neq k \\ \frac{1}{2} & \text{se} \quad i = k \end{cases}$$

in base a questo si trova

$$\overline{\ddot{P}_x^2} = 8\pi^4 \sum_i \nu_i^4 P_{0x}^{(i)2}.$$

Da qui si deduce

$$\overline{\ddot{P}^2} = \overline{\ddot{P}_x^2} + \overline{\ddot{P}_y^2} + \overline{\ddot{P}_z^2} = 8\pi^4 \Sigma \nu_i^4 (P_{0x}^{(i)2} + P_{0y}^{(i)2} + P_{0z}^{(i)2}).$$

Da (32) deduciamo allora che il valore medio dell'energia irradiata è

$$\overline{W} = \frac{16\pi^4}{3c^3} \sum_i \nu_i^4 (P_{0x}^{(i\,2} + P_{0y}^{(i)2} + P_{0z}^{(i)2}). \tag{34}$$

La formula precedente ci mostra che l'energia irradiata dal sistema si decompone nella somma di addendi corrispondenti ciascuno ad una componente armonica del momento elettrico. L'irradiazione dovuta a ciascuna di queste componenti avviene dunque indipendentemente dall'esistenza delle altre, secondo la formula (33). Notiamo in particolare che se il momento P varia periodicamente col tempo, colla frequenza ν, le sue componenti armoniche avranno le frequenze

$$1\nu,\ 2\nu,\ 3\nu, \ldots$$

ed il sistema irradierà dunque radiazioni di tutte queste

frequenze. Lo spettro del sistema, rappresentato in frequenze, sarà dunque dato da una serie di righe equidistanti. Vedremo a suo tempo come, nei sistemi atomici, per effetto delle divergenze accennate tra la teoria elettromagnetica dell'irradiazione e l'esperienza, la struttura dello spettro sia, anche nei casi in cui il sistema è periodico, assai spesso diversa.

§ 9. **Teoria della diffusione della luce.** — Come applicazione della teoria dell'irradiazione svolgeremo la teoria della diffusione della luce in un gas. È noto che quando un gas è investito dalla luce, esso diffonde in tutte le direzioni luce della stessa frequenza. Supponiamo dunque che un gas contenente $\mathfrak{N}$ molecole per cm^3 sia investito da un treno di onde di frequenza ν. Ciascun atomo viene allora a trovarsi sotto l'azione del campo elettrico alternato di frequenza ν dell'onda luminosa e si polarizzerà sotto l'azione di questo acquistando un momento elettrico oscillante anch'esso con frequenza ν. L'atomo diventerà perciò a sua volta centro di emissione di radiazione di frequenza ν; ed è appunto questa radiazione che costituisce la luce diffusa.

Se con n indichiamo l'indice di rifrazione del gas, avremo che la sua costante dielettrica (per la frequenza della nostra luce) è, conformemente a (17'), $\varepsilon = n^2$; indicando con χ la suscettibilità dielettrica del nostro gas, si ha dunque

$$n^2 = 1 + 4\pi\chi,$$

da cui

$$\chi = \frac{n^2 - 1}{4\pi}.$$

Ciò vuol dire che sotto l'azione del campo elettrico della luce il dielettrico si polarizza, per modo che il momento elettrico dell'unità di volume diventa

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} E.$$

E siccome nell'unità di volume sono contenuti $\mathfrak{N}$ atomi, il momento di ciascun atomo risulta

$$P = \frac{n^2 - 1}{4\pi\mathfrak{N}} E.$$

Indicando con A l'ampiezza della luce possiamo porre $E = A \sin 2\pi\nu t$ da cui

$$P = \frac{n^2 - 1}{4\pi\mathfrak{N}} A \sin 2\pi\nu t.$$

Conformemente a (33) l'irradiazione del nostro atomo risulta

$$\overline{W} = \frac{\pi^2\nu^4 A^2 (n^2 - 1)^2}{3c^3\mathfrak{N}^2}.$$

E siccome nell'unità di volume sono contenuti $\mathfrak{N}$ atomi, l'intensità della luce diffusa dall'unità di volume risulta

$$\mathfrak{J}_{\text{diff}} = \frac{\pi^2\nu^4 A^2 (n^2 - 1)^2}{3c^3\mathfrak{N}}.$$

Ponendo infine al posto di A^2 il suo valore ricavato dalla (21) si trova

$$\mathfrak{J}_{\text{diff}} = \frac{8\pi^3\nu^4 (n^2 - 1)^2}{3c^4\mathfrak{N}} \mathfrak{J}. \tag{35}$$

Si noti in particolare che la diffusione risulta proporzionale a ν^4, cresce cioè assai rapidamente con la frequenza. Ciò spiega tra l'altro perchè il cielo ci appare azzurro: infatti la luce del cielo è luce solare diffusa dall'aria. Siccome le radiazioni azzurre e violette, di frequenza maggiore sono diffuse in modo assai intenso, il colore di tale luce appare azzurro.

Si noti ancora che in vicinanza delle frequenze atomiche caratteristiche l'indice di rifrazione è assai dif-

ferente da 1 (dispersione anomala), Quando si illumina un gas o vapore con luce di tali frequenze si avrà dunque una diffusione particolarmente intensa. Questo fenomeno si osserva effettivamente e si dice risonanza ottica.

Osserviamo da ultimo che tutte le grandezze che figurano in (35), ad eccezione di $\mathfrak{N}$, sono suscettibili di una misura diretta. La (35) ci fornisce perciò un metodo, se pure non molto preciso di misurare il numero di molecole contenute in un cm^3 di gas, e, quindi, il numero di Avogadro.

Capitolo III.

I corpuscoli elettrici.

§ 1. **L'elettrolisi.** — Gli atomi e le molecole sono costituiti di corpuscoli più piccoli carichi di elettricità, alcuni positivi ed altri negativi. La presenza di questi corpuscoli elettrici nella materia si manifesta in numerosi fenomeni di cui vogliamo brevemente occuparci in questo capitolo.

Di questi fenomeni quello noto da più tempo è la elettrolisi. Per rendersi chiaramente conto della origine del fenomeno consideriamo dapprima il caso semplice della molecola di $NaCl$. L'atomo di sodio contiene un corpuscolo elettrico negativo (elettrone) legato poco stabilmente; invece il Cl ha, come si dice, una forte affinità elettronica, ha cioè molta tendenza ad appropriarsi un elettrone. Accade perciò che quando un atomo di Cl viene in contatto con uno di Na, esso strappa dal Na l'elettrone poco stabile, per modo che il Na resta carico positivamente, forma cioè uno ione positivo Na^+; il Cl invece, per aggiunta dell'elettrone, diventa uno ione negativo Cl^-. I due ioni così formatisi essendo carichi di elettricità di segno opposto, si attirano per la legge di Coulomb ed essi si avvicinano perciò finchè la forza repulsiva che si sviluppa quando i due ioni vengono in contatto non equilibra la loro attrazione. È dunque sostanzialmente l'attrazione coulombiana quella che tiene insieme la molecola di $NaCl$ Circostanze assai simili si verificano in tutte le molecole dei sali, degli acidi e delle basi (molecole polari).

In tali molecole si può sempre infatti distinguere un radicale acido che ha affinità elettronica ed uno o più atomi metallici (od anche idrogeno, nel caso degli acidi, oppure radicali basici, come p. e. l'ammonio), i quali hanno degli elettroni legati poco stabilmente. Quando il radicale acido viene in contatto con un atomo metallico esso si appropria gli elettroni poco stabili di questo, diventando un ione negativo; il metallo invece, perdendo elettroni, diventa un ione positivo. Tra questi ioni di segno opposto si esercita allora l'attrazione elettrostatica che tiene insieme la molecola salina.

La valenza di un metallo o di un radicale basico è uguale al numero degli elettroni poco stabili che sono contenuti in esso; la valenza di un radicale acido è invece uguale al numero degli elettroni che il radicale tende ad assorbire. Così p. e. il radicale acido SO_4 dell'acido solforico tende ad assorbire due elettroni ed è quindi bivalente. Invece i metalli alcalini, p. e. il sodio, sono monovalenti perchè contengono un solo elettrone poco stabile. Avremo dunque che il radicale SO_4 potrà appropriarsi i due elettroni poco stabili di due atomi di Na, formando la molecola di solfato sodico, Na_2SO_4 che è costituita da un ione negativo bivalente, SO_4^{--} e da due ioni positivi monovalenti Na^+ tenuti insieme dalle attrazioni elettrostatiche.

Le forze elettrostatiche che tengono insieme gli ioni di una molecola salina vengono profondamente alterate quando la molecola passa in soluzione acquosa. Ricordiamo infatti che le forze elettrostatiche sono inversamente proporzionali alla costante dielettrica del mezzo ambiente. Siccome la costante dielettrica dell'acqua è circa 80, avremo dunque che le forze che tengono insieme gli ioni si ridurranno ad 1/80 del loro valore quando la molecola passa in soluzione. Avviene allora che le forze elettrostatiche non sono più sufficienti a

tener riuniti gli ioni contro l'azione dell'agitazione termica che tende a separarli e perciò la molecola, almeno nel caso che la soluzione sia diluita, si dissocia, cioè i suoi ioni si separano e vanno vagando ciascuno per conto proprio entro l'acqua. È noto che l'esistenza della dissociazione elettrolitica, affermata per la prima volta da Arrhenius, è dimostrata sperimentalmente dal fatto che la pressione osmotica di una soluzione salina diluita è uguale a quella che competerebbe al numero delle molecole disciolte moltiplicata per il numero degli ioni in cui si scinde la molecola (cioè p. e. 2 nel caso del $NaCl$, 3 nel caso del Na_2SO_4, ecc...).

Supponiamo ora di immergere in una soluzione elettrolitica due elettrodi mantenuti a potenziale differente. Nella soluzione si avrà allora un campo elettrico diretto dall'anodo verso il catodo. Questo campo eserciterà sopra gli ioni positivi che sono in soluzione una forza avente la sua stessa direzione, che tenderà perciò a spingerli verso il catodo. Sugli ioni negativi esso eserciterà invece una forza di direzione opposta che li spingerà verso l'anodo. Si avrà dunque nell'elettrolito una migrazione di ioni positivi nel senso del campo e di ioni negativi in senso opposto. Quando gli ioni giungono sopra gli elettrodi essi cedono a questi la loro carica elettrica e possono restare aderenti agli elettrodi, come nel caso di molti metalli, oppure liberarsi allo stato gassoso, come p. e. l'idrogeno e l'ossigeno o, infine, dare luogo a reazioni secondarie con l'acqua oppure col materiale dell'elettrodo.

La quantità q di elettricità che traversa un voltametro è uguale alla quantità di elettricità che viene portata dagli ioni sopra ciascun elettrodo. Indichiamo ora con e il valore assoluto della carica elettronica (vedremo in seguito che tutti gli elettroni sono eguali tra di loro e hanno quindi la stessa carica elettrica

$e = 4{,}77.10^{-10}$ u. e. s.) e con z la valenza di uno ione. La sua carica elettrica sarà allora, indipendentemente dal segno, ze. Se supponiamo che nell'elettrolisi si liberino $\mathfrak{N}$ ioni del tipo considerato, abbiamo che la quantità di elettricità da essi trasportata sarà:

(1) $$q = ze\mathfrak{N}.$$

Se indichiamo con m la massa dello ione e con M il suo peso molecolare abbiamo

$$m = \frac{M}{N}$$

essendo N il numero di Avogadro. La quantità in massa di ioni elettrolizzati è

$$M = m\mathfrak{N} = \frac{q}{ze}\frac{M}{N} = \frac{1}{eN}\frac{M}{z}q.$$

In questa formula sono contenute le leggi di Faraday dell'elettrolisi; essa ci dice infatti che il peso della sostanza decomposta è proporzionale alla quantità q di elettricità che ha traversato il voltametro, e all'equivalente chimico dell'elemento cioè al rapporto M/z tra il peso atomico e la valenza. Il coefficiente $1/eN$ risulta dalla misura eguale a $\frac{1}{96490}$ coulomb cioè a $\frac{1}{2{,}89.10^{14}}$ u. e. s.

Si ha dunque

(2) $$eN = 2{,}89.10^{14} \text{ u. e. s.}$$

E siccome $N = 6{,}06.10^{23}$ risulta

$$e = 4{,}77.10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

§ 2. **Raggi catodici.** — Vogliamo ora occuparci più particolarmente dei corpuscoli negativi, cioè degli elet-

troni. Il loro studio si presenta abbastanza facile perchè è relativamente agevole ottenere degli elettroni isolati al di fuori della materia. È noto che se in un tubo di vetro contenente due elettrodi mantenuti a forte differenza di potenziale si fa il vuoto, quando la rarefazione ha raggiunto un certo limite si osservano i cosidetti raggi catodici, cioè un fascio di raggi che, partendo dalla superficie del catodo normalmente a questa si propagano in linea retta attraverso al tubo e sono ben riconoscibili dalla caratteristica fluorescenza verdastra che producono nel punto dove vanno a urtare il vetro o, meglio ancora, uno schermo fluorescente introdotto nel tubo.

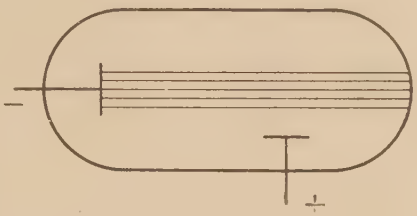

Fig. 7.

I raggi catodici sono costituiti da una proiezione di elettroni, i quali, uscendo dal catodo, vengono notevolmente accelerati dalla forte caduta di potenziale che si ha nella sua immediata vicinanza e proseguono poi rettilineamente attraverso al tubo dove il campo elettrico è poco intenso e insufficiente a deviarli considerevolmente dalla traiettoria rettilinea.

Supponiamo ora che un fascio di raggi catodici traversi uno spazio in cui si abbia un campo elettrico E ed un campo magnetico H. Sopra ciascun elettrone agirà allora, conformemente alla (9′) del Cap. II, una forza

$$F = -e\left(E + \frac{1}{c} V \wedge H\right). \tag{3}$$

Il segno meno dipende dal fatto che la carica è negativa. Questa forza avrà per effetto di deviare il fascio di raggi catodici.

Esaminiamo prima di tutto l'azione deviatrice della forza

$$F = \frac{e}{c} H \wedge V$$

esercitata da un campo magnetico uniforme, parallelo all'asse z, sopra un fascio di raggi catodici che si muova nel piano xy. Osserviamo intanto che tale forza, essendo perpendicolare alla velocità, non compie lavoro e quindi la forza viva degli elettroni sarà costante e sarà perciò anche costante la grandezza della loro velocità. La forza F è situata nel piano xy perpendicolarmente a V come è indicato nella fig. 8 e la sua grandezza è

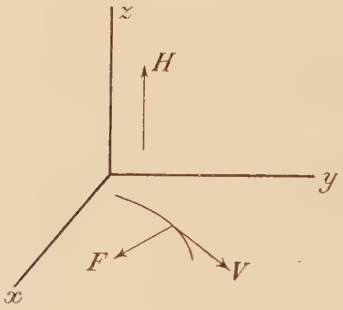

Fig. 8.

$$F = \frac{eVH}{c}.$$

Sotto l'azione di questa forza la traiettoria degli elettroni si incurverà. Indicando con m la massa elettronica e con R il raggio di curvatura della traiettoria si ha, scrivendo che la forza centrifuga è uguale alla forza F

$$\frac{mv^2}{R} = \frac{evH}{c}$$

da cui

(3') $$R = \frac{mcv}{eH}.$$

Siccome tutte le grandezze del secondo membro sono costanti deduciamo che anche il raggio di curva-

tura R è costante e quindi la traiettoria degli elettroni è un cerchio di raggio R.

Vediamo ora quale sia la deviazione del fascio catodico prodotta da un campo elettrico uniforme E parallelo all'asse y. La forza esercitata da esso sopra gli elettroni si riduce (fig. 9) alla sola componente y, e questa è

$$F_y = -eE\,;$$

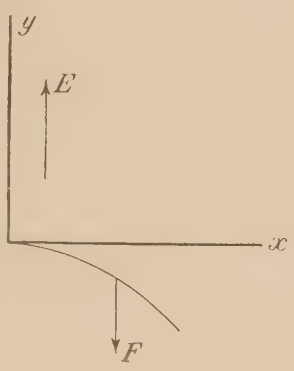

Fig. 9.

essa è dunque costante. Il moto degli elettroni sarà dunque un moto parabolico uniformemente accelerato. Se supponiamo p. e. che gli elettroni partano dall'origine delle coordinate con velocità v parallela all'asse della x si ha, dalle ordinarie formule del moto uniformemente accelerato,

$$x = vt$$
$$y = -\frac{1}{2}\frac{eE}{m}t^2;$$

l'equazione della traiettoria risulta

$$y = -\frac{1}{2}\frac{eE}{mv^2}x^2. \tag{4}$$

Le formule (3) e (4) hanno particolare importanza in quanto su di esse si basa un metodo per la misura della velocità v nei raggi catodici e del rapporto $\frac{e}{m}$ tra la loro carica e la loro massa. Per far questo occorrono due esperienze che possono, schematicamente, descriversi al modo seguente:

Si facciano anzitutto passare i raggi catodici attraverso a un campo magnetico uniforme H perpendicolare ad essi. La loro traiettoria diventerà allora un cerchio il cui raggio R può misurarsi direttamente. Da (4) ricaviamo

$$\frac{mv}{e} = \frac{RH}{c}$$

dove il secondo membro è formato tutto di quantità note.

Facciamo poi percorrere agli elettroni un tratto di lunghezza x in un campo elettrico uniforme E perpendicolare alla velocità iniziale degli elettroni e misuriamo la deviazione y dalla traiettoria rettilinea, dopo tale percorso. Da (4) si deduce, salvo il segno,

$$\frac{mv^2}{e} = \frac{1}{2}\frac{Ex^2}{y}$$

dove ancora il secondo membro è tutto formato con quantità note; combinando questa equazione con la precedente troviamo

$$(5) \qquad \begin{cases} v = \dfrac{1}{2}\dfrac{cEx^2}{HRy} \\ \dfrac{e}{m} = \dfrac{1}{2}\dfrac{c^2Ex^2}{H^2R^2y} \end{cases}$$

Queste due equazioni permettono appunto la misura di v e di e/m. Si è trovato così che le velocità dei raggi catodici variano, secondo le condizioni in cui avviene la scarica, da 10^9 a 10^{10} cm sec ed oltre. Invece il rapporto e/m risulta sempre lo stesso qualunque sia la sostanza da cui si estraggono gli elettroni e qualunque sia il metodo usato per ottenerli. Si trova precisamente

$$(6) \qquad \frac{e}{m} = 5{,}307.10^{17} \text{ u. e. s.}$$

§ 3. **La carica dell'elettrone.** — Abbiamo visto che, per mezzo della (2), il valore di e può dedursi conoscendo il numero di Avogadro. Siccome però le misure dirette del numero di Avogadro sono di scarsa precisione conviene misurare direttamente, col metodo che descriveremo ora la carica e ed utilizzare poi la (2) per determinare il numero di Avogadro.

Uno dei metodi per la misura di e è basato sulla proprietà degli ioni di servire da nuclei di condensazione per il vapore soprasaturo. Schematicamente tale metodo è il seguente. Si prende un cilindro contenente aria umida priva il più possibile di pulviscolo ed in essa si introducono, con un procedimento qualsiasi, degli elettroni. Quindi, per mezzo di una brusca espansione adiabatica, si produce un raffreddamento dell'aria umida sufficiente a soprasaturare leggermente il vapor d'acqua. Attorno agli elettroni vengono allora a condensarsi delle goccioline d'acqua che riempiono l'ambiente d'una specie di nebbia che va lentamente depositandosi sopra un elettrodo situato sul fondo del cilindro e congiunto a un elettrometro in modo da poter valutare la quantità q di elettricità che si deposita sull'elettrodo trasportata dalle goccioline d'acqua. Per valutare il numero n di queste si pesa la quantità d'acqua (sia P il suo peso) che si deposita sull'elettrodo e si osserva, per mezzo di un microscopio la velocità v di caduta delle goccioline. Questa è legata al raggio a delle goccie della formula di Stokes

$$v = \frac{2ga^2d}{9\eta} \tag{7}$$

dove g è l'accelerazione di gravità, η è la viscosità dell'aria e d la densità delle goccie (nel nostro caso dunque $d = 1$). La formula precedente permette di dedurre il

raggio e quindi il peso p delle goccie. Noto questo si trova il numero delle goccie $n = P/p$. E dividendo la carica totale q delle goccie per n si trova la carica di una singola goccia che non è altro che la carica dell'elettrone su cui si è condensata la goccia. Un metodo, non molto dissimile da questo, ma che consente una precisione assai maggiore, è il metodo di Millikan.

Fig. 10.

Esso può, nelle sue linee essenziali, descriversi nel modo seguente.

Si abbia (fig. 10) un condensatore piano con le armature orizzontali tra le quali è interposta dell'aria; ponendo tra le due armature una differenza di potenziale regolabile può prodursi fra di esse un campo elettrico E regolabile a piacere. Spruzziamo allora nell'aria tra le due armature delle minutissime goccie d'olio ed osserviamo con un microscopio una di esse. In un primo tempo rendiamo $E = o$; allora la gocciolina cade sotto l'azione del suo peso. Misurando la velocità v di caduta si può, per mezzo della (7), e tenendo anche conto di molte altre correzioni di cui qui non ci occupiamo, conoscere il peso p della goccia. Ora accade in genere che le goccioline d'olio sono cariche elettricamente, avendo perduto per strofinìo qualche elettrone. Se z è il numero degli elettroni perduti dalla nostra goccia la sua carica elettrica sarà ze.

Diamo allora al campo E un valore tale che la forza Eze da esso esercitata sulla goccia equilibri esattamente al suo peso, per modo che la goccia resti sospesa nell'aria senza muoversi nè in su nè in giù. Si avrà allora

$$p = Eze.$$

Ora accade ogni tanto che la goccia perda, per effetto fotoelettrico, un altro elettrone. Se ad un certo

istante accade questo la sua carica diventa $(z+1)e$ e la goccia si muoverà allora verso l'alto poichè la forza esercitata dal campo E eccederà ora il peso. Allora noi ridurremo il campo fino ad un valore E' per cui si ha di nuovo equilibrio tra il peso e l'azione del campo, si ha cioè

$$p = E'(z+1)e\,;$$

da questa e dalla precedente si deduce

$$e = p\left(\frac{1}{E'} - \frac{1}{E}\right)$$

che ci dà il valore della carica elettronica. Con questo metodo Millikan ha trovato, come media di molte misure concordanti,

$$e = (4{,}774 \pm 0{,}005)10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

Conosciuto il valore di e si può, per mezzo della (6), trovare la massa m dell'elettrone. Essa risulta

$$m = 0{,}901.10^{-27} \text{ grammi.}$$

Dalla (7'), Cap. I, risulta che la massa dell'atomo di idrogeno, cioè dell'atomo più leggero è $1{,}66.10^{-24}$. Si trova dunque che la massa elettronica è circa 1800 volte più piccola di quella dell'atomo di idrogeno.

Questa estrema piccolezza della massa elettronica ha indotto a pensare che la massa elettronica sia di origine puramente elettromagnetica. Segue infatti dalla teoria di Maxwell che una sferetta di raggio r carica della quantità di elettricità e possiede, indipendentemente dalla eventuale massa del suo sostegno materiale, una massa di origine elettromagnetica

$$m = \frac{2}{3}\frac{e^2}{rc^2}$$

oppure, se si tiene conto di certe correzioni dovute alla teoria della relatività

$$m = \frac{1}{2}\frac{e^2}{rc^2}. \tag{8}$$

Ciò vuol dire che per imprimere alla sferetta una accelerazione a occorre applicare ad essa una forza $f = ma$.

Quando si tentò, attorno al 1900, di costruire una teoria puramente elettrica della materia si cercò di interpretare la massa elettronica come massa elettromagnetica secondo la formula (8). Dati i valori di e e di m resterebbe allora determinato dalla (8) anche il raggio r dell'elettrone, e si troverebbe

$$r = 1{,}4.10^{-13} \text{ cm.}$$

(A titolo di confronto si tenga presente che le dimensioni degli atomi e delle molecole sono dell'ordine di 10^{-8} cm., cioè circa 100.000 volte maggiori).

Attualmente si tende però a dare assai meno valore a queste considerazioni, e ciò perchè si hanno oggi serie ragioni per dubitare della applicabilità della teoria elettromagnetica a sistemi di dimensioni atomiche e tanto più quindi di dimensioni elettroniche. L'opinione forse più diffusa attualmente è che il problema dell'origine della massa elettronica sia per il momento prematuro.

§ 4. **Cenno sulla dinamica relativistica.** — È bene notare fin da ora che, indipendentemente dalla questione dell'origine della massa, risulta dalla teoria della relatività che la legge fondamentale della dinamica del punto, massa per accelerazione = forza, è una legge valida soltanto in approssimazione per punti che si muovono con velocità piccole in confronto alla velo-

cità della luce. Precisamente alla legge

$$m\frac{d\vec{V}}{dt}=\vec{F}$$

($\vec{V}=$ velocità, $\vec{F}=$ forza) deve sostituirsi l'altra

$$m\frac{d}{dt}\frac{\vec{V}}{\sqrt{1-V^2/c^2}}=\vec{F}. \tag{9}$$

Come si vede le due ultime formule coincidono quando V è molto piccolo in confronto a c in modo che si possa trascurare $(V/c)^2$.

Introducendo come espressione della quantità di moto relativistica

$$\vec{p}=\frac{m\vec{V}}{\sqrt{1-V^2/c^2}} \tag{10}$$

(invece dell'espressione classica $p=mV$) la (9) può scriversi della forma

$$\frac{d\vec{p}}{dt}=\vec{F}. \tag{11}$$

Per dedurre l'espressione relativistica della forza viva, moltiplichiamo scalarmente per Vdt i due membri di (11). Si trova allora

$$F\times Vdt=V\times dp=d(V\times p)-p\times dV=$$

$$=d\frac{mV^2}{\sqrt{1-V^2/c^2}}-\frac{md(V^2)}{2\sqrt{1-V^2/c^2}}=d\frac{mV^2}{\sqrt{1-V^2/c^2}}+$$

$$+d(mc^2\sqrt{1-V^2/c^2})=d\frac{mc^2}{\sqrt{1-V^2/c^2}}.$$

Il primo membro non è altro che il lavoro dL fatto nel tempo dt; si ha dunque

$$dL=d\frac{mc^2}{\sqrt{1-V^2/c^2}}.$$

Integrando questa equazione tra due tempi t_1 e t_2 nei quali la velocità abbia i valori V_1 e V_2 si trova

$$L = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - V_2^2/c^2}} - \frac{mc^2}{\sqrt{1 - V_1^2/c^2}}.$$

Questa formula esprime il principio delle forze vive relativistico. Come forza viva si può prendere, a meno di una costante additiva, l'espressione $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - V^2/c^2}}$; determinando la costante additiva in modo che la forza viva $\mathcal{T}$ si annulli per $V = 0$ si ha dunque

$$(12) \qquad \mathcal{T} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - mc^2 = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1 \right).$$

Sviluppando in serie il radicale si trova

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} mv^2 + \frac{3}{8} \frac{mV^4}{c^2} + \ldots$$

Si vede dunque che per v piccolo la forza viva si riduce all'espressione classica $\frac{1}{2} mV^2$. Invece per $V = c$ la forza viva diventa infinita. Ciò vuol dire che per imprimere ad un corpo la velocità della luce occorre energia infinita; e quindi la velocità della luce rappresenta un limite superiore irraggiungibile per la velocità dei corpi.

Le esperienze eseguite da Kauffmann, Bucherer e altri sopra raggi catodici velocissimi o sopra le particelle β delle sostanze radioattive, che sono elettroni proiettati a velocità prossime a c, hanno dimostrato che per gli elettroni vale effettivamente la dinamica relativistica invece di quella classica.

In particolare si sono trovati elettroni la cui velocità arriva fino a $0{,}99c$, ma mai elettroni la cui velocità oltrepassi c.

§ 5. **Struttura dell'elettricità positiva.** – Passiamo ora allo studio dei corpuscoli elettrici positivi. Una prima ipotesi sopra la struttura di tali particelle fu studiata da J. J. Thomson. Egli ammetteva che l'atomo fosse costituito da una sfera di elettricità positiva di dimensioni eguali alle dimensioni atomiche. Entro questa sfera sarebbero stati immersi gli elettroni, i quali avrebbero occupato delle posizioni di equilibrio sotto l'azione della attrazione verso il centro della sfera positiva e delle mutue repulsioni. L'ipotesi di Thomson sulla struttura atomica dovette in seguito venire abbandonata perchè incapace di render conto delle varie proprietà dell'atomo e specialmente di quelle spettroscopiche.

Il problema della struttura dell'elettricità positiva fu in seguito preso in esame da Rutherford per mezzo dello studio del passaggio delle particelle α attraverso alla materia. Ricordiamo che le particelle α sono dei corpuscoli che vengono emessi in alcuni processi di disintegrazione radioattiva e che hanno una carica elettrica positiva uguale al doppio della carica elettronica e massa 4 volte maggiore della massa dell'atomo di idrogeno. Questi corpuscoli vengono proiettati da alcune sostanze radioattive con velocità dell'ordine di 10^9 cm/sec. Data la loro considerevole velocità le particelle α possono traversare, prima di fermarsi, alcuni centimetri di aria oppure delle sottili foglie di vari materiali. Supponiamo ora di far cadere un sottile fascio di raggi α normalmente sopra una foglia sottile di una sostanza qualsiasi e di osservare le particelle α che la attraversano. Le particelle α nel traversare la foglia

vengono deviate dagli urti con gli atomi di essa; il fascio di particelle all'uscita resterà perciò diffuso in tutte le direzioni. Rutherford osservò la distribuzione dei raggi diffusi che avevano traversata la foglia. Tale

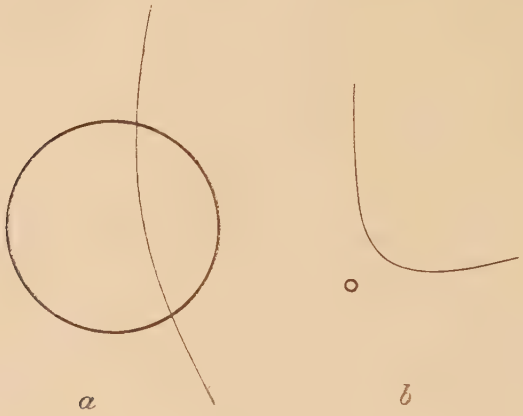

Fig. 11.

distribuzione risulta assai diversa secondo l'ipotesi che si fa sopra la struttura dell'elettricità positiva. Consideriamo infatti come avviene l'urto tra un atomo e la particella nelle due seguenti ipotesi estreme.

a) l'elettricità positiva è distribuita uniformemente entro una sfera di dimensioni uguali alle dimensioni atomiche;

b) l'elettricità positiva è tutta concentrata in un punto, o per lo meno entro una regione di dimensioni assai più piccole delle dimensioni atomiche.

Consideriamo ora una particella che urti l'atomo penetrando nel suo interno fino a piccola distanza dal centro. Nell'ipotesi *a*, fig. 11 *a*, la forza repulsiva esercitata dalla sfera diffusa di elettricità positiva sopra la particella quando questa è nel suo interno, è proporzionale alla sua distanza r dal centro ed ha perciò un

SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

1 *H* 1,008							2 *He* 4,000
3 *Li* 6,94	4 *Be* 9,0	5 *B* 10,8	6 *C* 12,0	7 *N* 14,0	8 *O* 16,0	9 *F* 19,0	10 *Ne* 20,2
11 *Na* 23,0	12 *Mg* 24,3	13 *Al* 27,0	14 *Si* 28,1	15 *P* 31,0	16 *S* 32,1	17 *Cl* 35,5	18 *Ar* 39,9
19 *K* 39,1	20 *Ca* 40,1	21 *Sc* 45,1	22 *Ti* 48,1	23 *V* 51,0	24 *Cr* 52,0	25 *Mn* 54,9	26 *Fe* 55,8 — 27 *Co* 59,0 — 28 *Ni* 58,7
29 *Cu* 63,6	30 *Zn* 65,4	31 *Ga* 69,7	32 *Ge* 72,6	33 *As* 75,0	34 *Se* 79,2	35 *Br* 79,9	36 *Kr* 82,9
37 *Rb* 85,5	38 *Sr* 87,6	39 *Y* 89,0	40 *Zr* 91,2	41 *Nb* 93,5	42 *Mo* 96,0	43 *Ma* ?	44 *Ru* 101,7 — 45 *Rh* 102,9 — 46 *Pd* 105,7
47 *Ag* 107,9	48 *Cd* 112,4	49 *In* 114,8	50 *Sn* 118,7	51 *Sb* 121,8	52 *Te* 127,5	53 *J* 126,9	54 *X* 130,2
55 *Cs* 132,8	56 *Ba* 137,4	57 *La* 138,9	58-71 Terre rare	72 *Hf* 178,6	73 *Ta* 181,5	74 *W* 184,0	75 *Re* ? — 76 *Os* 190,9 — 77 *Ir* 193,1 — 78 *Pt* 195,2
79 *Au* 197,2	80 *Hg* 200,6	81 *Tl* 204,4	82 *Pb* 207,2		83 *Bi* 209,0	84 *Po* 210	85 — 86 *Em* 222
87 — 88 *Ra* 226,0	89 *Ac* (230)	90 *Th* 232,1		91 *Pa* (234)	92 *U* 238,2		

Terre rare:	58 *Ce* 140,2	59 *Pr* 140,9	60 *Nd* 144,3	61 *Fr* ?	62 *Sm* 150,4	63 *Eu* 152,0	64 *Gd* 157,3
	65 *Tb* 159,2	66 *Dy* 162,5	67 *Ho* 163,5	68 *Er* 167,7	69 *Tu* 169,4	70 *Yb* 173,5	71 *Cp* 175,0

valore piccolo in vicinanza di questo. Nell'ipotesi *b*, invece, fig. 11*b*, la forza è inversamente proporzionale a r^2 ed assume perciò valori grandissimi per r piccolo.

Ne segue che nel caso *b* la particella subirà una inflessione assai più grande e brusca che non nel caso *a*.

Rutherford trovò che la distribuzione delle particelle diffuse era pienamente conforme alle previsioni dell'ipotesi *b*, e incompatibile con quelle dell'ipotesi *a*.

§ 6. **Modello atomico di Rutherford.** — Egli fu perciò indotto ad emettere sopra la struttura dell'atomo la seguente ipotesi che, nelle sue linee essenziali, può oggi considerarsi ormai come praticamente sicura.

Ogni atomo è costituito da un solo corpuscolo elettricamente positivo, detto nucleo, e da un certo numero Z di elettroni, variabile secondo la specie atomica.

Si trova precisamente che Z è eguale al numero d'ordine del posto che l'atomo occupa nel sistema periodico di Mendelejeff; e quindi $Z = 1$ per l'*H*, $Z = 2$ per l'*He*, $Z = 3$ per il Li,..., $Z = 92$ per l'*U*.

Siccome l'atomo è elettricamente neutro e ciascuno dei suoi Z elettroni ha carica $-e$, la carica del nucleo deve essere $+Ze$.

Quanto alla massa si osservi che il numero atomico è abbastanza prossimo alla metà del peso atomico A; ciò può riscontrarsi nella tabella del sistema periodico a pag. 71 in cui il numero scritto davanti ad ogni elemento è il numero atomico e quello scritto sotto è il peso atomico

Si ha dunque, con approssimazione assai grossolana,

$$A \cong 2Z. \tag{13}$$

Dalla (7'), Cap. I, risulta ora che la massa atomica è

$$1{,}66.10^{-24}A.$$

Siccome poi la massa di un elettrone è $0{,}9.10^{-27}$ la massa totale degli Z elettroni di un atomo sarà

$$0{,}9.10^{-27}Z \cong 0{,}45.10^{-27}A.$$

Il rapporto tra la massa di un atomo e la massa complessiva dei suoi elettroni è dunque di qualche migliaio. Ciò vuol dire che la quasi totalità della massa atomica è concentrata nel nucleo.

Segue da ciò in particolare che il centro di gravità dell'atomo coincide praticamente col nucleo, cosicchè questo, a prescindere da un movimento d'insieme di tutto l'atomo, resta fermo mentre gli elettroni girano in orbite più o meno complicate attorno ad esso. Per modo che l'atomo viene ad avere una struttura simile ad un microscopico sistema planetario in cui il nucleo corrisponde al sole e gli elettroni ai pianeti.

L'analogia può del resto spingersi più oltre osservando che le forze che agiscono tra gli elettroni e il nucleo e tra gli elettroni tra di loro sono le forze elettrostatiche che, per la legge di Coulomb, sono inversamente proporzionali al quadrato della distanza, precisamente come le forze gravitazionali che si esercitano tra i pianeti e il sole e tra i pianeti uno con l'altro.

Esiste tuttavia una circostanza che rende la meccanica di un atomo alquanto più complicata di quella del sistema solare. Si osservi infatti che il moto di un pianeta può con notevole approssimazione considerarsi avvenire sotto l'azione della sola attrazione verso il sole, trascurando le perturbazioni relativamente piccole dovute alle forze esercitate su di esso dagli altri pianeti, la somma delle cui masse è molto più piccola della massa del sole.

Ciò non è invece più lecito nel caso degli atomi (escluso l'idrogeno che ha un solo elettrone) poichè la carica elettrica complessiva degli elettroni è uguale a quella del nucleo e quindi la forza esercitata su un elet-

trone dagli altri elettroni è dello stesso ordine di grandezza della forza esercitata su di esso dal nucleo.

Di tutti gli atomi il più semplice è l'idrogeno di numero atomico $Z = 1$. Esso è dunque costituito dal nucleo di carica e e da un solo elettrone di carica $-e$.

A prescindere da un eventuale moto d'insieme di tutto l'atomo dunque il nucleo sta fermo e l'elettrone si muove attorno ad esso sotto l'azione dell'attrazione verso il nucleo che, secondo la legge di Coulomb, è data da $\frac{e^2}{r^2}$, ed è quindi del tipo Newtoniano. Sotto l'azione di questa forza l'elettrone descriverà perciò una ellisse come quelle Kepleriane dei pianeti, in cui il nucleo occupa uno dei fuochi.

Tutti gli altri atomi hanno una meccanica assai più complicata. Già infatti l'elio, di numero atomico $Z = 2$ che è costituito dal nucleo di carica $2e$ e da due elettroni ci porta di fronte al problema dei tre corpi. Naturalmente poi la complicazione cresce ancora col crescere del numero atomico.

Vedremo del resto nel seguito come si abbia ragione di ritenere che la meccanica ordinaria non sia applicabile altro che come approssimazione ai sistemi atomici, ciò che mentre da un lato fa sorgere il problema della costruzione di una nuova meccanica adatta ai sistemi atomici, apre anche la via alla speranza che essa presenti dei caratteri di semplicità che ne permettano l'applicazione anche nei casi complicati in cui il problema non sarebbe praticamente risolubile con la meccanica classica. Effettivamente vedremo che già oggi si ha qualche indizio che può confermare questa speranza.

§ 7. **Isotopi.** — Rimandando lo studio della meccanica atomica ai capitoli seguenti, si può osservare fin d'ora che il movimento degli elettroni resta sostanzialmente determinato dalla carica elettrica Ze del nucleo,

e che quindi tale movimento in due atomi i cui nuclei abbiano la stessa carica elettrica e massa differente è quasi esattamente eguale. Le lievissime differenze sono dovute principalmente al fatto che se il nucleo è più leggero la sua posizione coincide un po' meno esattamente col centro di gravità dell'atomo che se esso è più pesante.

Siccome ora le proprietà chimiche e spettroscopiche di un atomo sono determinate appunto dal moto degli elettroni, avremo che tali proprietà saranno praticamente identiche per due atomi che abbiano lo stesso numero atomico Z e quindi la stessa carica nucleare Ze, ma massa un po' differente. Due atomi in queste condizioni si dicono isotopi (da ἴσος- eguale, τόπος- luogo) perchè essi occupano lo stesso posto nel sistema periodico, essendo appunto tale posto determinato dal numero atomico dell'atomo.

Si è effettivamente potuto constatare che moltissimi elementi chimici sono in realtà un miscuglio di un certo numero di isotopi. Ciò è stato scoperto per la prima volta nel caso degli elementi radioattivi, di cui ci occuperemo prossimamente. Più recentemente Aston ha potuto dimostrarlo, anche per elementi non radioattivi, misurando le masse degli ioni di vari atomi con un metodo che consiste sostanzialmente in un perfezionamento del metodo di Thomson descritto nel § 2 per il caso degli elettroni.

Egli ha così potuto arrivare al seguente risultato notevole. Il peso atomico di tutti gli atomi (riferito all'ossigeno = 16) è un numero intero: i numeri atomici non interi che si trovano nella chimica per molti elementi sono dovuti al fatto che gli elementi corrispondenti sono un miscuglio di isotopi ciascuno di peso atomico intero, per modo che il peso che si osserva è una media dei pesi atomici dei vari isotopi costituenti.

Così p. e. il cloro di peso atomico 35,45 è un miscuglio di due isotopi di peso 35 e 37 presenti nel rapporto 0,755 : 0,225.

Naturalmente il problema della separazione degli isotopi che costituiscono un elemento chimico è assai difficile data l'identità delle loro proprietà chimiche; per la separazione si può perciò approfittare solo della lieve differenza di densità dei diversi isotopi. Nel caso delle sostanze radioattive invece si possono ottenere facilmente, come vedremo, degli isotopi separati.

Accenniamo infine che il fatto che i pesi atomici degli atomi sono numeri interi può interpretarsi con l'ipotesi che i nuclei siano costituiti da un aggregato di nuclei di idrogeno (detti anche protoni) di peso atomico uno e di elettroni, che hanno praticamente peso zero. Indicando con Z_p e Z_e il numero di protoni e di elettroni contenuti in un nucleo di peso atomico A e di numero atomico Z si avrebbe allora

$$(14) \qquad \begin{cases} A = Z_p \\ Z = Z_p - Z_e. \end{cases}$$

In questa ipotesi è contenuto un ritorno dell'idea di Prout che tutte le sostanze siano costruite per mezzo degli stessi elementi.

Il fatto che il nucleo abbia, per lo meno in molti casi, una struttura complessa ci è del resto indicato dai fenomeni radioattivi. Tuttavia lo studio della fisica nucleare è ancora ai suoi inizi e non molto di concreto si può dire fino ad oggi a questo proposito.

§ 8. **Le radiazioni radioattive.** — È noto che le sostanze radioattive, cioè gli elementi di numero atomico maggiore del piombo hanno la proprietà di emettere spontaneamente delle radiazioni che si rivelano facil-

mente perchè impressionano le lastre fotografiche e producono la fluorescenza di molte sostanze. È facile riconoscere che tale radiazione è costituita di tre radiazioni di differente natura. Basta perciò far passare un sottile fascio di tale radiazione ottenuto per mezzo di una limitazione di piombo, attraverso a un campo magnetico diretto p. e. perpendicolarmente al piano della fig. 12 e verso il basso. Si vede allora la radiazione dividersi in tre fasci, di cui uno, i raggi γ, prosegue rettilineamente, un altro, i raggi β, devia a destra e il terzo, i raggi α, devia a sinistra.

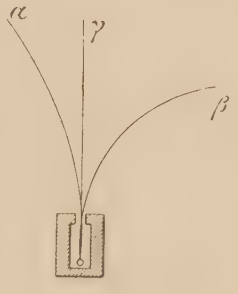

Fig. 12.

I raggi α consistono in una proiezione di corpuscoli elettricamente positivi, come è indicato dal verso in cui deviano in un campo magnetico.

La loro velocità ed il rapporto tra carica e massa possono misurarsi col metodo di Thomson, descritto per gli elettroni al § 2. Per misurarne la carica elettrica si può approfittare del fatto che l'energia con cui vengono proiettate le particelle α è tanto grande che, con l'aiuto di un microscopio si riesce ad osservare la scintillina prodotta in uno schermo di platinocianuro di bario dall'urto di una sola particella α. Ciò permette di contare quante particelle α vengono emesse da una certa sostanza radioattiva. Misurando allora con un elettrometro la quantità totale di elettricità trasportata da un fascio di particelle e dividendola per il numero di queste si ottiene la carica di ciascuna.

Con questi metodi si trova che la velocità di emissione delle particelle α varia secondo la sostanza da cui esse provengono ed arriva, per quelle più veloci,

fino a 2.10^9. La loro carica elettrica è, in valore assoluto, il doppio della carica elettronica, cioè

$$2e = 9{,}55.10^{-10} \text{ u. e. s.}$$

La loro massa risulta eguale a

$$6{,}6.10^{-24} \text{ gr.}$$

cioè al quadruplo della massa dell'atomo d'idrogeno Essa corrisponde dunque al peso atomico 4.

Osserviamo ora che il nucleo dell'elio, che ha numero atomico 2 e peso atomico 4, ha dunque la stessa massa delle particelle α. Si è potuto del resto dimostrare l'identità delle particelle α coi nuclei di elio col fatto che quando si mandano in un certo ambiente molte particelle α, vi si trova poi dell'elio, il quale si è formato appunto dalle particelle α ciascuna delle quali si è appropriata due elettroni formando un atomo di elio.

Le particelle α possono traversare alcuni cm. di aria a pressione atmosferica prima di essere arrestata dagli urti contro le molecole dell'aria. Il cammino R che esse possono percorrere nell'aria si dice rango delle particelle e dipende dalla loro velocità iniziale v secondo la legge di Geiger

(15) $$R = 8{,}6.10^{-28} v^3 \text{ cm.}$$

Spesso la velocità delle particelle si indica perciò dando il loro rango. Si dice p. e. che le particelle α del Radio C' hanno rango 7 cm. La loro velocità iniziale è di $1{,}98.10^9$ cm./sec.

Le particelle α possono anche traversare dei piccoli spessori di sostanze solide; esse possono p. e. traversare qualche centesimo di millimetro di alluminio.

I raggi β sono una proiezione di elettroni analoga ai raggi catodici, soltanto con velocità alquanto maggiore e che in qualche caso, si approssima assai alla velocità della luce.

I raggi γ infine sono una radiazione elettromagnetica simile alla luce e ai raggi *X*, che hanno però frequenza anche maggiore di questi ultimi, avendo una lunghezza d'onda nell'ordine del centesimo di $\mathring{A}$. Essi non vengono naturalmente deviati nè dal campo elettrico nè da quello magnetico.

Il cammino di una particella α o β può essere reso visibile col seguente metodo di C. T. R. Wilson. Quando un corpuscolo traversa un gas esso ionizza le molecole che incontra sul suo cammino, per modo che questo resta segnato da una traccia di ioni. Se il gas traversato è umido e si produce in esso una brusca espansione adiabatica, come è descritto al § 3, il vapore acqueo si condensa attorno a questi ioni segnando il cammino della particella con un filo di nebbia.

§ 9. **La disintegrazione radioattiva.** Le radiazioni α e β sono costituite da particelle che vengono espulse dal nucleo dell'atomo. Osserviamo che se un nucleo di numero atomico Z e di peso atomico A perde una particella α la sua carica elettrica decresce di $2e$ e il suo peso atomico di 4, e quindi il numero atomico diventa Z-2 e il peso atomico A-4. Se invece esso emette una particella β, cioè un elettrone, la sua carica cresce di e e quindi il numero atomico diventa $Z + 1$, e il peso atomico resta invece costante, poichè la massa dell'elettrone perduto è trascurabile. Dobbiamo dunque attenderci che se un elemento di numero atomico Z emette particelle α esso vada via via trasformandosi in un altro elemento di numero Z-2, se esso emette particelle β invece esso si trasforma nell' elemento di nu-

mero $Z + 1$. Le cose vanno in realtà a questo modo; si trova p. e. che il radio, di numero atomico 88 che è un metallo alcalino-terroso analogo al bario, si trasforma con l'emissione di una particella α in emanazione, che è un gas nobile (Ni) di numero atomico 86 ed analogo allo Xenon. È questa la *legge di spostamento radioattivo*. Si osservi in particolare che se una sostanza radioattiva subisce p. e. tre trasformazioni radioattive in cui perde successivamente una particella α e due β il suo numero atomico resta invariato mentre il peso atomico decresce di 4. Si trova così un isotopo dell'elemento di partenza.

I raggi γ vengono sempre emessi dalle sostanze che emettono raggi β e sono certamente, almeno in parte, prodotti nell'urto delle particelle β contro gli atomi della sostanza radioattiva con lo stesso processo con cui l'urto dei raggi catodici sopra l'anticatodo dei tubi a raggi X produce l'emissione di questi; in parte invece essi sono dovuti ad un processo non bene conosciuto che avviene nell'interno del nucleo.

Dato un certo numero N di atomi di una sostanza radioattiva il numero di questi che si decompone nel tempo dt risulta dato da $N \frac{dt}{\tau}$, dove τ è una costante caratteristica della sostanza che si dice *vita media*; $\frac{dt}{\tau}$ rappresenta dunque la probabilità che un atomo si disgreghi nel tempo dt. La variazione dN del numero degli atomi nel tempo dt è data da

$$dN = -N \frac{dt}{\tau} \tag{16}$$

e integrando questa equazione differenziale si trova

$$N = N_0 e^{-t/\tau}, \tag{17}$$

dove N_0 rappresenta il numero degli atomi all'istante iniziale. Dalla (17) si può facilmente dedurre che la media del tempo che un atomo dura senza disgregarsi è appunto τ, ciò che giustifica il suo nome di vita media. Dalla (17) si trova dunque che se si ha una certa quantità di una sostanza radioattiva essa decresce esponenzialmente col tempo trasformandosi via via in altre sostanze. La vita media τ prende per le varie sostanze dei valori assai differenti, che vanno da una piccola frazione di secondo fino a $1{,}9.10^{10}$ anni per il torio. Per il radio si ha $\tau = 2880$ anni, e per l'emanazione di *Ra*, $\tau = 5{,}55$ giorni.

È importante notare che la vita media, che determina la rapidità con cui avviene la trasformazione radioattiva, risulta del tutto indipendente da qualsiasi azione chimica o fisica; in particolare essa è sempre la stessa sia che la sostanza sia allo stato di elemento oppure entri in qualsiasi composto chimico. Supponiamo ora di avere dell'uranio; questo si trasforma in Uranio *X*, il quale si trasforma a sua volta in Ionio, e così via attraverso a una dozzina di sostanze successive tra cui il radio e la sua emanazione, e che formano la cosidetta famiglia dell'Uranio, si arriva finalmente, come ultimo prodotto di decomposizione ad una sostanza non radioattiva, il *Ra G*, che è un isotopo del piombo, di peso atomico $A = 206$.

Oltre alla famiglia dell'*Uranio* si conoscono altre due famiglie radioattive; quella del *torio* e quella dell'*attinio*; anche queste due famiglie, hanno, come prodotti estremi degli isotopi del piombo.

Conoscendo le vite medie di tutti i componenti p. e. della famiglia dell'uranio, si può dedurre facilmente quanto tempo occorre perchè da un grammo di Uranio si formi una certa quantità di *Ra G* (piombo isotopo) o, viceversa, conoscendo questa quantità, si può dedurre

quanto tempo è occorso per formarla. Questo fatto ha un'importante applicazione per la geologia, in quanto permette una valutazione assoluta dell'età di molte roccie. Si osserva infatti che in tutte le roccie uranifere si trova sempre del *Pb* di peso atomico 206, cioè del *Ra G* che si è formato attraverso le ere geologiche dall'uranio che era contenuto nella roccia al tempo della sua formazione. Dal rapporto tra le quantità di *Ra G* e di Uranio può dedursi allora quanto tempo è trascorso dalla data di formazione della roccia. Si trovano così per le età delle roccie dei tempi variabili da 100 milioni di anni fino ad oltre un miliardo.

§ 10. **Disintegrazione artificiale.** – È riuscito a Rutherford e ai suoi scolari di produrre artificialmente la disgregazione di un nucleo atomico. Per far questo essi hanno bombardato dell'azoto con delle particelle α di grande velocità ottenute dalla *Ra C*. Si trova allora che ogni tanto partono degli atomi di azoto bombardati delle particelle, riconoscibili dalla scintillina che producono urtando sopra uno schermo di platinocianuro di bario che, dal valore della loro carica e dalla loro massa, risultano essere dei nuclei di idrogeno. Siccome l'esperienza riesce anche quando siano allontanate tutte le traccie di idrogeno Rutherford potè dimostrare che questi nuclei di idrogeno, vengono strappati dal nucleo dell'azoto in seguito ad un urto con una particella α. L'azoto verrebbe così a trasformarsi in un isotopo del carbonio di peso atomico 13. Può anche accadere che l'urto produca l'allontanamento del nucleo di azoto da un nucleo di idrogeno; che contemporaneamente però la particella α urtante resti catturata dal nucleo di azoto, per modo che, in definitiva la sua carica crescerebbe di uno ed il peso atomico di tre. Si

otterebbe dunque un isotopo dell'ossigeno avente peso atomico 17.

Disgraziatamente il tipo di urti che porta alla disintegrazione artificiale è assai poco frequente, per modo che tali urti, pur potendosi mettere in evidenza col metodo dello scintillio che consente l'osservazione delle particelle una per una, non riescono mai a produrre tali quantità di prodotti di decomposizione da essere osservabili con mezzi chimici.

Un metodo che consente invece una osservazione comoda ed efficace della disintegrazione artificiale è il metodo della nebbia Wilson descritto in fine al § 8. Osservando le traccie delle particelle α nell'azoto se ne trova ogni tanto una (tre, quattro sopra centomila) che ad un certo punto si biforca nella traccia di un nucleo di idrogeno strappato da un atomo e in quella della particella α che resta deviata dall'urto subìto contro il nucleo.

Capitolo IV.

Gli scambi energetici tra luce e materia.

§ 1. I quanti di luce. — Nei paragrafi 7 e 8 del Cap. II abbiamo svolta la teoria elettromagnetica dell'irradiazione e abbiamo in tale occasione accennato al fatto che tale teoria è in realtà valida soltanto per sistemi macroscopici; mentre per i sistemi atomici essa può considerarsi soltanto come una prima approssimazione, in qualche caso assai lontana dalla realtà, e che tanto più si approssima ad essa quanto più grandi sono le dimensioni dei sistemi che si considerano.

Vogliamo ora occuparci di precisare le leggi che regolano gli scambi di energia tra la radiazione e la materia, e cioè l'assorbimento e l'emissione dell'energia raggiante (raggi infrarossi, luce visibile, raggi ultravioletti, raggi X e raggi γ) da parte dei corpi.

Troveremo precisamente che la legge fondamentale che regola tali scambi può enunciarsi al modo seguente.

Tutte le volte che avviene per parte della materia emissione o assorbimento di radiazione, la quantità di energia emessa od assorbita in ogni atto elementare è legata alla frequenza ν, dalla seguente relazione (relazione di Einstein)

$$w = h\nu \tag{1}$$

in cui h è una costante universale (costante di Planck) il cui valore è

$$h = 6{,}54.10^{-27} \text{ erg. sec.}$$

Si intende che l'emissione e l'assorbimento consisteranno in genere di una successione di processi elementari regolati ciascuno dalla relazione (1).

Prima di passare a mostrare sopra gli esempi la validità della relazione di Einstein vogliamo procurarci un modello che ad essa corrisponda.

Tale modello ci è fornito dall'ipotesi dei quanti di luce.

Secondo questa l'energia della radiazione non è distribuita in modo continuo nello spazio, ma è invece riunita in granuli di energia, detti appunto *quanti di luce,* ciascuno dei quali ha un contenuto di energia legato alla frequenza ν dalla (1). I quanti di luce viaggiano attraverso allo spazio con la velocità c ed essi possono venire emessi od assorbiti dalla materia sempre per intero; non può mai cioè accadere che venga emessa o assorbita una frazione dell'energia di un quanto. Come si vede la ipotesi dei quanti di luce rappresenta un ritorno a una teoria corpuscolare della luce ed essa non pare compatibile con lo schema ondulatorio della teoria elettromagnetica. Come tutte le teorie corpuscolari essa presenta l'inconveniente di non spiegare i fenomeni di interferenza i quali paiono suggerire in modo assai spontaneo l'interpretazione ondulatoria.

D'altra parte appare assai difficile, senza ammettere una distribuzione discontinua dell'energia raggiante, rendersi conto della legge (1) e, come vedremo via via nel seguito, l'ipotesi dei quanti di luce porta alla spiegazione di molti fenomeni che appaiono incomprensibili dal punto di vista della teoria ondulatoria in tutti i casi in cui si hanno azioni tra luce e materia.

In complesso può dirsi che oggi manchi una teoria della luce che renda conto in modo soddisfacente di tutti i fenomeni; poichè alcuni di essi si interpretano

naturalmente con la teoria ondulatoria, altri con la teoria dei quanti di luce; resterà compito della fisica di domani costruire una nuova teoria che riunisca in sè i vantaggi delle due; frattanto si è costretti a usare nei vari casi, secondo l'opportunità, ora l'una e ora l'altra delle due teorie.

Si osservi ancora che dalla (1) risulta che per piccole frequenze il quanto è molto piccolo per modo che l'influenza delle discontinuità dell'emissione e dell'assorbimento è minore; perciò la teoria ondulatoria è in questo caso meglio applicabile che per quello delle alte frequenze per le quali l'effetto delle discontinuità è maggiore. Si può anzi dire che per le onde Hertziane la teoria ondulatoria può considerarsi praticamente esatta, mentre d'altra parte tutti i fenomeni nel campo dei raggi X e γ si possono interpretare con la teoria dei quanti di luce. La zona di confine tra i campi di applicabilità delle due teorie è data dallo spettro della luce ordinaria, in cui parte dei fenomeni richiedono per la loro interpretazione l'una, parte l'altra teoria.

Ricordiamo ancora che abbiamo visto, (25) Cap. II, che all'energia luminosa W è legata la quantità di moto W/c; l'esistenza di tale quantità di moto, indipendentemente dalle considerazioni che ci hanno portato a scriverne l'espressione, è dimostrata sperimentalmente dall'esistenza della pressione di radiazione. Dovremo dunque ammettere che un quanto di luce, accanto all'energia $w = h\nu$ possegga anche una quantità di moto $p = w/c$, e cioè

$$p = \frac{h\nu}{c}. \tag{2}$$

Vedremo fra breve l'importanza che ha questa quantità di moto nella spiegazione di molti fenomeni.

§ 2. **Effetto fotoelettrico.** — È noto che quando si illumina una superficie metallica con luce di frequenza abbastanza elevata si liberano da questa degli elettroni, ciò che costituisce l'effetto fotoelettrico.

Vediamo ora a quali previsioni ci conduce l'applicazione della teoria dei quanti di luce a questi fenomeni. Osserviamo perciò che la luce che colpisce il metallo penetra in parte nell'interno di questo dove viene assorbita. Consideriamo dunque un elettrone del metallo che assorba un quanto di luce; esso riceverà allora l'energia $h\nu$ del quanto. Se con w_0 indichiamo l'energia necessaria a estrarre il nostro elettrone dal metallo, avremo intanto che l'energia $h\nu$ assorbita dall'elettrone potrà essere sufficiente a estrarlo dal metallo solo se sia

$$h\nu > w_0$$

cioè

$$\nu > \nu_0$$

dove si è posto

$$\nu_0 = \frac{w_0}{h}; \tag{3}$$

troviamo dunque intanto che l'effetto fotoelettrico può prodursi soltanto quando la frequenza della luce supera un certo limite ν_0, variabile da metallo a metallo, e detto frequenza limite o soglia fotoelettrica. Supponiamo dunque che la frequenza della luce sia maggiore della frequenza limite. Se allora nessuna parte dell'energia trasmessa all'elettrone dal quanto di luce andasse dispersa, esso potrebbe uscire dal metallo avendo ancora l'energia cinetica

$$\mathcal{T}_0 = h\nu - w_0 = h(\nu - \nu_0). \tag{4}$$

Invece parte di tale energia si consuma negli urti che l'elettrone subisce prima di uscire dal metallo, co-

sicchè la (4) ci dà in realtà il massimo dell'energia cinetica dei fotoelettroni.

Per verificare la (4) si può procedere nel modo seguente. Sia, fig. 13, a una lastra metallica illuminata da un fascio di luce monocromatico da cui escono i fotoelettroni; di fronte ad essa poniamo un'altra lastra metallica, e tra di esse inseriamo un elettrometro in modo da poter misurare la loro differenza di potenziale. Le due lastre metalliche dovranno essere poste in un vuoto tanto spinto che gli elettroni che escono da a possano giungere in b senza subire urti.

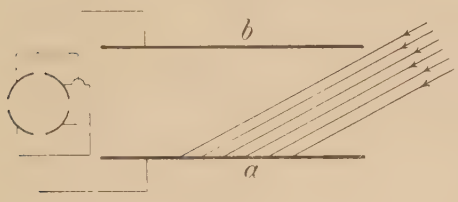

Fig. 13.

Supponiamo che, al principio dell'esperienza le due lastre a e b siano allo stesso potenziale. Allora gli elettroni che escono da a possono liberamente raggiungere b. Succede allora che b si carica negativamente e, in conseguenza di ciò, viene a stabilirsi tra a e b una differenza di potenziale V che tende ad opporsi ad un ulteriore passaggio degli elettroni da a a b. Precisamente, perchè un elettrone possa ancora passare, occorre che la sua energia cinetica sia per lo meno uguale ad eV. Cosicchè quando il potenziale V è cresciuto fino al valore V_0 tale che sia eV_0 eguale alla massima energia di emissione dei fotoelettroni, nessun elettrone potrà più giungere in b e quindi il potenziale cesserà di crescere. Osservando dunque per mezzo dell'elettrometro la massima differenza di potenziale che si stabilisce tra a e b e moltiplicando questa per la carica elettronica e si trova la massima energia di emissione dei fotoelettroni.

Si trova in realtà che tale energia massima dipende unicamente dalla frequenza della luce che produce l'effetto fotoelettrico e non dalla sua intensità, e che essa dipende da tale frequenza secondo la formula (4).

Supponiamo per es. di avere un metallo la cui soglia fotoelettrica sia a 3000 $\bar{\text{A}}$ e di illuminarlo con luce di 2000 $\bar{\text{A}}$.

Le frequenze corrispondenti sono

$$\nu_0 = \frac{3.10^{18}}{3000} = 10^{15} \quad \text{e} \quad \nu = \frac{3.10^{18}}{2000} = 1{,}5.10^{15}.$$

Dalla (4) troviamo allora come massima energia di emissione dei fotoelettroni

$$T_0 = h(\nu - \nu_0) = 6{,}54.10^{-27} \times 0{,}5.10^{15} = 3{,}27.10^{-12} \text{ erg.}$$

La differenza di potenziale corrispondente è

$$V_0 = \mathcal{E}_0 \, e = 3{,}27.10^{-12} / 4{,}77{,}10^{-10} = 0{,}00685$$

unità elettrostatiche, che corrispondono a 2,05 volt.

A questo proposito osserviamo la locuzione assai frequente: elettroni di v volt, cioè elettroni che hanno un'energia cinetica T eguale a quella che essi acquistano accelerandosi con un potenziale di v volt, e cioè

$$(5) \qquad T = \frac{v}{300} e = \frac{4{,}77.10^{-10}}{300} v = 1{,}59.10^{-12} v \text{ erg.}$$

In questo stesso senso si esprimono spesso in volt le energie atomiche, anche quando non si tratti di energie cinetiche di elettroni. Così si dirà per es. che l'energia per estrarre un elettrone dal metallo precedente avente la soglia fotoelettrica a 3000 $\bar{\text{A}}$ è di $\frac{h\nu_0}{e} 300 = 4{,}1$ volt perchè per comunicare ad un elettrone un'energia eguale a quella di estrazione occorre

farlo cadere attraverso ad una differenza di potenziale di 4,1 volt.

Si osservi ancora che la differenza di energia di estrazione w_0 e w'_0 di due metalli, espressa in volt, dà la loro differenza di potenziale di contatto (effetto Volta).

Infatti se i due metalli sono entrambi a potenziale zero per portare un elettrone dall'uno all'altro si può estrarlo dal primo metallo, ciò che richiede l'energia w_0 e poi introdurlo nell'altro, con che si ricava l'energia w'_0. Tale differenza di energia corrisponde alla differenza di potenziale $(w_0\text{-}w_0')/e$ ed è dunque tale differenza di potenziale che ci dà la differenza di potenziale Volta al contatto dei due metalli. Tenendo presente (3) si trova dunque che la differenza di potenziale di contatto tra i due metalli è

$$\Delta v = \frac{h}{e}(\nu_0 - \nu'_0) \text{ u. e. s.}$$

essendosi indicato con ν_0 e ν'_0 le loro soglie fotoelettriche. Per es. se i due metalli hanno le soglie fotoelettriche a 2000 e 3000 $\bar{A}$ la loro differenza di potenziale di contatto risulta di 2,05 volt.

§ 3. **Effetto fotoelettrico dei gas e vapori.** L'effetto fotoelettrico si può produrre anche sui gas e sui vapori. Esso presenta anzi in questo caso delle caratteristiche di maggiore semplicità perchè si può così studiare l'effetto sopra un solo atomo o molecola della sostanza. Se indichiamo con w_0 l'energia di ionizzazione dell'atomo (supponiamo p. es. che si tratti di un vapore monoatomico, quali sono quelli di molti metalli), cioè l'energia occorrente a strappargli un elettrone e supponiamo che l'atomo assorba un quanto di luce di fre-

quenza ν troviamo intanto che perchè l'atomo si possa ionizzare sotto l'azione della luce occorre che sia

$$h\nu > w_0 .$$

Si trova dunque anche per questo caso una soglia fotoelettrica alla frequenza $\nu_0 = w_0/h$. Se la frequenza della luce è maggiore della frequenza limite, la differenza tra l'energia del quanto $h\nu$ e l'energia di ionizzazione si ritrova come energia cinetica dell'elettrone strappato dall'atomo:

$$\mathcal{T} = h\nu - w_0 .$$

In realtà se si osserva lo spettro di assorbimento di un vapore metallico si trova che esso è costituito, oltre che da un certo numero di righe, anche da uno spettro continuo di assorbimento il quale comincia bruscamente ad una frequenza ν_0 e va sfumando gradatamente verso le alte frequenze. È appunto a questo spettro continuo d'assorbimento che corrisponde l'effetto fotoelettrico. Si riscontra infatti che se si illumina il vapore con luce appartenente ad esso, il vapore si ionizza diventando così conduttore mentre esso resta isolante se lo si illumina con luce di frequenza minore di ν_0.

La frequenza ν_0 a cui comincia lo spettro continuo d'assorbimento è legata all'energia di ionizzazione w_0 e al potenziale di ionizzazione v_0 dalle relazioni

$$w_0 = ev_0 = h\nu_0 .$$

La sua misura ci offre dunque un primo metodo per misurare l'energia w_0 o il potenziale di ionizzazione. Come vedremo, questo metodo dà risultati concordanti con gli altri che conosceremo in seguito.

Prima di passare ad altri argomenti, vogliamo ancora mettere in evidenza le difficoltà che si trovano cercando di interpretare l'effetto fotoelettrico con i concetti classici della teoria ondulatoria della luce. Osserviamo perciò che risulta dall'esperienza che l'effetto fotoelettrico si produce anche con luce di intensità debolissima, purchè la sua frequenza sia superiore alla frequenza limite. In particolare lo si è potuto osservare con luci d'intensità tanto piccola che calcolando, con l'ipotesi della distribuzione continua dell'energia luminosa l'energia assorbita da un atomo, anche ammettendo che tutta l'energia che cade su di esso venga assorbita, si trova che dovrebbero in qualche caso passare dei mesi o degli anni prima che l'atomo possa aver immagazzinata tanta energia quanta occorre per ionizzarlo. Si trova invece che, appena ha inizio l'illuminazione, incomincia anche subito l'effetto fotoelettrico, come appunto risulta se si ammette la teoria dei quanti di luce; poichè secondo questa l'essere la luce di debole intensità vuol dire semplicemente che i quanti sono poco fitti; ma se uno di questi colpisce un atomo gli trasmette tuttavia sempre l'energia $h\nu$ che occorre per ionizzarlo.

§ 4. **La diffusione dei raggi X.** — Un altro esempio caratteristico della portata della teoria dei quanti ci è fornito dallo studio della diffusione dei raggi X. Il meccanismo della diffusione dei raggi X secondo la teoria classica fattane da J. J. Thomson non è sostanzialmente dissimile da quello descritto al § 9, Cap. 11, per la diffusione della luce; la sola differenza è dovuta al fatto che, data la piccola lunghezza d'onda dei raggi X, come centro di diffusione agiscono gli elettroni invece degli atomi, e quindi il numero dei centri di diffusione è dato dal prodotto $\mathfrak{N}Z$ del numero $\mathfrak{N}$

degli atomi contenuti nell'unità di volume per il numero di elettroni contenuto in ciascun atomo, cioè il numero atomico Z. Il meccanismo è dunque il seguente: gli elettroni della sostanza colpita dai raggi X vengono scossi dal campo elettrico alternato di questi e vengono messi in vibrazione con la stessa frequenza dei raggi X. Essi diventano perciò a loro volta centri di emissione di radiazione elettromagnetica della stessa frequenza; e questa costituisce appunto la radiazione X diffusa.

Per calcolare quantitativamente l'intensità della diffusione osserviamo che data l'elevata frequenza dei raggi X si possono considerare gli elettroni sotto la sola azione del campo elettrico $A\sin 2\pi\nu t$ della radiazione X, per modo che l'equazione del moto di uno di essi sarà

$$m\ddot{\xi} = eA \sin 2\pi\nu t.$$

Questa equazione ha come integrale

$$\xi = -\frac{eA}{4\pi^2\nu^2 m} \sin 2\pi\nu t = -\xi_0 \sin 2\pi\nu t.$$

L'ampiezza del momento elettrico oscillante dell'elettrone è dunque

$$\xi_0 = \frac{eA}{4\pi^2\nu^2 m}$$

e quindi l'intensità della luce da esso diffusa risulta da (33), Cap. II, eguale a

$$\frac{e^4 A^2}{3c^3 m^2}.$$

Siccome poi nell'unità di volume sono contenuti $\mathfrak{N}Z$ elettroni, l'energia diffusa dall'unità di volume sarà

$$\frac{\mathfrak{N}Ze^4A^2}{3c^3m^2}.$$

Ponendo in questa, conformemente a (21) Cap. II, $A^2 = \frac{8\pi\mathfrak{J}}{c}$ si trova che l'intensità diffusa dall'unità di volume è

$$\mathfrak{J}_{\text{diff}} = \frac{8\pi\mathfrak{N}Ze^4}{3c^4m^2}\mathfrak{J}.$$

Il coefficiente di diffusione risulta dunque

$$\mu = \frac{\mathfrak{J}_{\text{diff}}}{\mathfrak{J}} = \frac{8\pi e^4\mathfrak{N}Z}{3c^4m^2}. \tag{6}$$

Si osservi in particolare che esso risulta indipendente dalla frequenza dei raggi X.

Il diagramma della fig. 14 ci mostra il confronto della (6) con l'esperienza. La retta orizzontale rappresenta il valore di μ che corrisponde alla (6), la linea curva rappresenta invece il valore che si trova sperimentalmente.

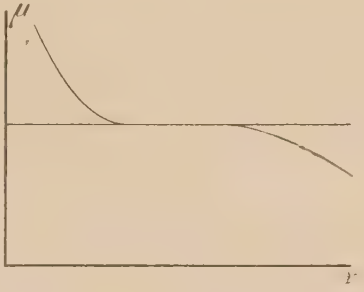

Fig. 14.

Si vede dunque che esiste un certo intervallo di frequenza in cui la formula di Thomson è abbastanza bene verificata, mentre essa non è più valida per frequenze molto piccole o molto grandi.

La divergenza che si osserva per basse frequenze si spiega facilmente coll'osservazione che quando la lunghezza d'onda diventa grande tutti gli elettroni dello stesso atomo vibrano insieme, per modo che come centri di diffusione vengono ad agire gli atomi invece degli elettroni; con ciò il numero dei centri di diffusione viene a dividersi per Z mentre l'ampiezza della vibrazione di ciascuno diventa Z volte più grande.

Siccome poi l'intensità diffusa è proporzionale al prodotto del numero dei centri per il quadrato dell'ampiezza di ciascuno, troviamo che questa, per frequenze piccole, deve tendere a diventare Z volte più grande che secondo la (6).

Invece non appare possibile rendersi conto, nello schema della elettrodinamica classica, della divergenza dalla (6) che si osserva per alte frequenze, tanto più che al fatto che il coefficiente di diffusione prende un valore minore di (6) si accompagna anche il seguente:

Si trova precisamente (effetto Compton) che la frequenza della luce diffusa è un po' minore di quella della luce primaria, e ciò tanto più quanto maggiore è l'angolo tra la direzione dei raggi primari e quella dei raggi diffusi.

§ 5. **Effetto Compton.** — Per spiegare questo fenomeno Compton e Debye hanno proposto indipendentemente la seguente teoria basata sull'applicazione dei quanti di luce. Supponiamo che un quanto di frequenza ν, fig. 15, urti un elettrone che si trovi fermo in O e venga dall'urto deviato nella direzione OB formante con la primitiva l'angolo θ.

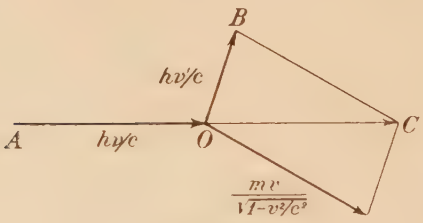

Fig. 15.

Siccome, conformemente alla (2), i quanti posseggono una quantità di moto, abbiamo intanto che se il quanto cambia direzione, si trasmette all'elettrone un impulso uguale alla differenza vettoriale tra le quantità di moto del quanto prima e dopo l'urto, e quindi questo si mette in moto con una certa velocità v.

L'energia cinetica corrispondente a questo movimento viene naturalmente fornita a spese dell'energia del quanto; l'energia del quanto diffuso dovrà perciò essere minore di quella del quanto primario, e siccome secondo la (1) l'energia è proporzionale alla frequenza, anche la frequenza ν' del quanto diffuso sarà minore di quella ν del quanto primario, in ciò appunto consiste l'effetto Compton.

Volendo precisare quantitativamente queste considerazioni dobbiamo applicare al nostro processo i due principii della conservazione dell'energia e della quantità di moto. La quantità di moto e l'energia dei quanti ci sono date dalle (2) ed (1). Quantità di moto ed energia dell'elettrone avrebbero classicamente le espressioni mv, $\frac{1}{2}mv^2$; noi useremo invece le loro espressioni secondo la meccanica relativistica che ci sono date dalle equazioni (10) e (12) del Cap. III.

Il principio della conservazione dell'energia ci dà dunque

$$h\nu = h\nu' + mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1\right).$$

Dal triangolo OBC, che ha per lati la quantità di moto dei due quanti e dell'elettrone, si trova poi

$$\frac{m^2v^2}{1 - v^2/c^2} = \frac{h^2\nu^2}{c^2} + \frac{h^2\nu'^2}{c^2} - 2\frac{h\nu}{c}\frac{h\nu'}{c}\cos\theta.$$

Eliminando v da queste due equazioni troviamo facilmente

$$\nu - \nu' = \frac{h\nu\nu'}{mc^2}(1 - \cos\theta)$$

ed introducendo in questa equazione, al posto delle frequenze ν, ν' dei due quanti, le corrispondenti lunghezze

d'onda $\lambda = c/\nu$, $\lambda' = c/\nu'$, troviamo infine, con immediate riduzioni

$$\lambda' = \lambda + \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta). \tag{7}$$

La formula precedente ci determina la variazione di lunghezza d'onda che subiscono i raggi X nel processo della diffusione; si noti in particolare che risulta dalle (7) che tale variazione è nulla per i raggi diffusi nella direzione dei raggi primari ($\theta = 0$), mentre essa è massima per i raggi diffusi all'indietro ($\theta = 180°$). La costante h/mc che figura nella (7), ponendo al posto di h, m, c i loro valori numerici, risulta

$$\frac{h}{mc} = 2{,}4.10^{-10} \text{ cm.} = 0{,}024\text{Å}.$$

Si vede dunque che per raggi X duri, p. e. di 0,2 Å, la variazione di lunghezza d'onda dovuta all'effetto Compton è dell'ordine del 10%; per raggi di 0,02 Å essa è del 100 %, invece per raggi X molli la variazione relativa alla lunghezza d'onda è naturalmente più piccola.

Si osservi ancora che la costante $\frac{h}{mc}$ che determina la grandezza dell'effetto Compton ha il valore di 0,024 Å nel caso che i centri di diffusione siano gli elettroni e quindi per m vada posto il valore della massa elettronica; abbiamo visto però che nel caso dei raggi molto molli e a maggior ragione in quello della luce visibile sono invece gli atomi e le molecole che producono la diffusione; si deve allora porre per m un valore qualche migliaio di volte maggiore che nel caso degli elettroni, e ciò ha per effetto di ridurre il valore di $\frac{h}{mc}$ qualche migliaio di volte più piccolo del precedente.

In queste condizioni la variazione di lunghezza d'onda diventa tanto piccola da sfuggire all'osservazione. Nel caso di raggi X di durezza intermedia il processo della diffusione avviene in parte sopra gli elettroni, e in parte sopra gli atomi; in corrispondenza di questo si osserva in realtà in questo caso che parte della luce diffusa ha la frequenza che corrisponde all'effetto Compton, parte invece conserva frequenza inalterata. Al crescere della frequenza questa ultima parte va via via sparendo, mentre decrescendo la frequenza sparisce la parte corrispondente all'effetto Compton.

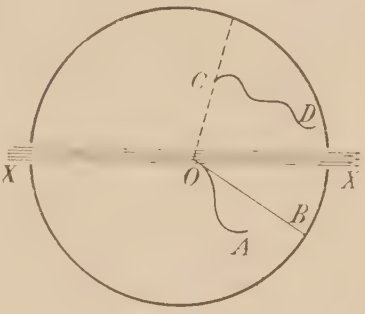

Fig. 16.

Vogliamo ora descrivere un'esperienza eseguita da Compton e Simon che conferma in modo assai espressivo l'esattezza della spiegazione quantistica dell'effetto Compton. Osserviamo perciò che dalla teoria esposta risulta (fig. 15) che tutte le volte che un quanto viene diffuso in una certa direzione si ha corrispondentemente un elettrone di rinculo diffuso in una direzione dipendente da quella del quanto; o, viceversa, ad ogni elettrone di rinculo diffuso in una certa direzione corrisponde un quanto diffuso in una direzione differente che si può calcolare conoscendo la direzione in cui è stato diffuso l'elettrone. Per mostrare che ciò avviene in realtà, Compton e Simon fecero un gran numero di fotografie stereoscopiche col metodo della nebbia di Wilson (vedi § 8, Cap. III) in un ambiente traversato (fig. 16) da un sottile fascio XX di raggi Röentgen.

In parecchie di queste fotografie si osserva una traccia $\overline{OA}$ di un elettrone di rinculo. La tangente OB a questa traccia nel suo punto iniziale ci dà la direzione in cui è stato espulso l'elettrone. Da questa può dedursi, per mezzo della teoria di Compton-Debye, la direzione in cui è stato diffuso il quanto che ha prodotto l'elettrone di rinculo; la linea punteggiata della figura indica la traiettoria del quanto diffuso.

Ora Compton e Simon poterono osservare in molte fotografie che da un punto di questa linea parte una seconda traccia di nebbia CD, la quale, dalla sua lunghezza si riconosce esser dovuta a un elettrone fotoelettrico il quale è stato espulso da un atomo che ha assorbito il quanto diffuso nella direzione OC.

Notiamo da ultimo che l'effetto Compton si può spiegare in modo assai naturale, oltre che con la teoria qui esposta, anche per mezzo della nuova meccanica.

§ 6. **L'atomo di Bohr e gli stati quantici.** — È noto che gli atomi sono capaci di emettere od assorbire normalmente soltanto luce di determinate frequenze discrete; che cioè, come si dice, i loro spettri di emissione e di assorbimento sono degli spettri di righe.

Di questo fatto si tentò di darsi una spiegazione, per mezzo della teoria classica e specialmente con la guida del modello atomico di Thomson, ammettendo che negli atomi fossero contenuti degli oscillatori armonici con le cui frequenze proprie si identificavano le frequenze delle righe di emissione e di assorbimento. Questi tentativi furono poi abbandonati per l'impossibilità di costruire dei modelli atomici capaci di render conto, sia pure approssimativamente, dei risultati sperimentali; e ad essi N. Bohr sostituì nel 1913 la sua teoria quantistica dell'atomo, basata sul modello atomico di Rutherford. Tale teoria, benchè sotto molti

aspetti incompleta e tuttora in via di modificarsi, contiene tuttavia in sè tali elementi di verità che essa ha fino ad oggi dominato completamente lo sviluppo della fisica moderna mostrandosi fecondissima di applicazioni nei campi più svariati.

Il meccanismo proposto da Bohr per l'emissione e l'assorbimento di un atomo è il seguente:

Osserviamo che, secondo la relazione (1) di Einstein, tutte le volte che un atomo emette o assorbe luce di frequenza ν, la quantità di energia emessa o assorbita è $h\nu$. Siccome sappiamo d'altra parte che le frequenze delle righe di emissione e di assorbimento hanno soltanto certi valori discreti, siamo naturalmente condotti ad ammettere che anche l'energia di un atomo possa prendere soltanto certi valori discreti. Faremo dunque con Bohr la seguente ipotesi:

Ogni atomo può trovarsi soltanto in certi stati (detti stati stazionari o stati quantici) che hanno ciascuno una determinata energia; così che la sua energia può prendere soltanto certi valori discreti (livelli energetici)

$$w_1, w_2, \ldots, w_n, \ldots$$

Tutte le volte che l'atomo emette o assorbe luce di frequenza ν, la sua energia varia di $h\nu$ e quindi esso passa da uno stato stazionario ad un altro. Questo processo prende il nome di salto quantico. Se w_i e w_k sono le energie dei due stati deve dunque aversi

$$h\nu = w_i - w_k \tag{8}$$

da cui

$$\nu = \frac{w_i - w_k}{h}. \tag{9}$$

La formula precedente permette, conoscendo le energie

degli stati stazionari di un atomo, di determinare le frequenze di tutte le righe del suo spettro.

Supponendo che i livelli energetici $w_1, w_2, \ldots, w_n, \ldots$ dell'atomo siano scritti in ordine crescente possiamo dire che l'atomo quando si trova nel livello energetico w_i può emettere tutte le energie che corrispondono a salti quantici verso livelli di energia minore, cioè le righe con le frequenze

$$(10) \qquad \frac{w_i - w_{i-1}}{h}, \frac{w_i - w_{i-2}}{h}, \ldots, \frac{w_i - w_2}{h}, \frac{w_i - w_1}{h}$$

ed assorbire le righe che corrispondòno a salti verso i livelli di maggiore energìa e che hanno le frequenze

$$(11) \qquad \frac{w_{i+1} - w_i}{h}, \frac{w_{i+2} - w_i}{h}, \frac{w_{i+3} - w_i}{h}, \ldots$$

In particolare se l'atomo si trova nello stato di minima energia w_1 esso non potrà emettere nessuna riga, poichè la sua energia non può ulteriormente diminuire e può soltanto assorbire le righe delle frequenze

$$(12) \qquad \frac{w_2 - w_1}{h}, \frac{w_3 - w_1}{h}, \frac{w_4 - w_1}{h}, \ldots$$

Ora noi vedremo che in un gas o vapore freddo la quasi totalità degli atomi si trova per solito nello stato stazionario di minima energia (che è detto perciò *stato fondamentale*). Avremo dunque che un vapore freddo può soltanto assorbire le righe con le frequenze (12). Quando invece il vapore è a temperatura elevata oppure è attraversato da una scarica elettrica l'urto degli atomi tra di loro oppure con gli ioni che trasportano la corrente ha per effetto di eccitare gli atomi, cioè di portarli in livelli energetici elevati. Sal-

tando da questi verso i livelli d'energia minore l'atomo emette la luce.

La formula (9) ci rende conto di un fatto osservato da Ritz e detto *principio di combinazione*. Ritz osservò precisamente che accade spesso che la somma delle frequenze di due righe di un atomo è uguale alla frequenza di una terza riga dell'atomo stesso. Per vedere come questo fatto sia una conseguenza della (9) consideriamo tre livelli energetici w_i, w_k, w_l di un atomo e le tre righe che hanno origine nei salti quantici tra di essi. Le loro frequenze sono

$$\nu_{ki} = \frac{w_k - w_i}{h}, \quad \nu_{lk} = \frac{w_l - w_k}{h}, \quad \nu_{li} = \frac{w_l - w_i}{h};$$

si verifica immediatamente da queste formule che

$$\nu_{li} = \nu_{ki} + \nu_{lk}$$

che esprime appunto il principio di combinazione.

Naturalmente nella determinazione delle energie degli stati stazionari di un atomo, resta arbitraria una costante additiva. Per solito questa si determina ponendo eguale a zero l'energia dell'atomo ionizzato con l'elettrone da esso distaccato in quiete a distanza infinita. Con tale convenzione i livelli energetici dell'atomo risultano per solito negativi, infatti occorre comunicare all'atomo dell'energia per ionizzarlo. In particolare il valore assoluto di w_1 rappresenta l'energia di ionizzazione dell'atomo nello stato fondamentale.

Essendo i livelli energetici negativi le grandezze

$$\tau_i = -\frac{w_i}{h} \tag{13}$$

risulteranno positive; esse si dicono *termini spettroscopici* dell'atomo ed hanno le dimensioni di una fre-

quenza. Per mezzo loro la (9) può scriversi nella forma:

$$\nu = \tau_k - \tau_i . \tag{14}$$

Cioè: *le frequenze delle righe spettrali dell' atomo sono date dalle differenze dei suoi termini.*

Notiamo fin d'ora però che non a tutte le differenze dei termini di un atomo corrispondono sempre delle righe che l'atomo può effettivamente emettere; poichè succede abbastanza spesso che il salto quantico fra due stati quantici abbia probabilità nulla (sia cioè, come si dice, proibito) ed allora l'intensità della riga è anche nulla.

Impareremo in seguito a conoscere le leggi che regolano questo fenomeno.

§ 7. **Esperienza di Franck ed Hertz.** — Vogliamo ora descrivere brevemente una esperienza, eseguita per la prima volta da Franck e Hertz che, portando ad una misura diretta delle energie degli stati stazionari di un atomo, permette la verifica della formula (9).

Per comprendere il principio dell' esperienza di Franck e Hertz osserviamo che se un atomo si trova nel livello energetico fondamentale w_1 la minima quantità di energia che esso può ricevere è quella che occorre per trasportarlo al livello immediatamente successivo w_2 e cioè

$$w_2 - w_1 .$$

Supponiamo ora che l' atomo venga urtato da un elettrone di energia cinetica $\mathcal{T}$. Se è $\mathcal{T} < w_2 - w_1$ l' atomo non potrà assorbire energia dall' elettrone e quindi si avrà tra atomo ed elettrone un urto di tipo elastico, cioè senza perdita di energia cinetica (siccome la massa dell'atomo è enormemente maggiore di quella dell'elettrone l'atomo non viene praticamente smosso

dall'urto con l'elettrone cosicchè questo, nel caso dell'urto elastico, conserva praticamente tutta la sua energia cinetica). Se inveec si ha $\mathcal{T} > w_2 - w_1$ può accadere che parte dell'energia dell'elettrone sia utilizzata ad eccitare l'atomo portandolo al livello energetico w_2. L'energia dell'elettrone dopo l'urto sarà allora $\mathcal{T} - (w_2 - w_1)$. Allo stesso modo se si ha $\mathcal{T} > w_3 - w_1$ può darsi che nell'urto resti eccitato il terzo livello, e così di seguito. Se infine l'energia dell'elettrone urtante è maggiore dell'energia di ionizzazione $-w_1$ dell'atomo, può aversi in seguito all'urto la ionizzazione dell'atomo. L'energia residua $\mathcal{T} - (-w_1)$ si ritroverà come energia cinetica dell'elettrone urtante e di quello strappato dall'atomo. Gli urti dei tipi ora descritti che hanno per conseguenza l'eccitazione o la ionizzazione dell'atomo si dicono *urti anelastici.*

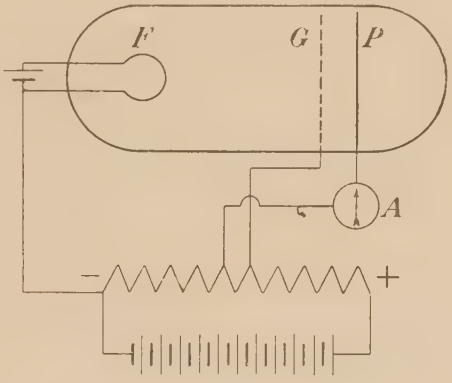

Fig. 17.

L'apparecchio per eseguire l'esperienza di Franck ed Hertz è, schematicamente, costruito al modo seguente (fig. 17). Un tubo di vetro, nel quale si può introdurre il gas a vapore che si deve studiare, contiene un filamento di tungsteno F che si può scaldare per mezzo della corrente elettrica. Oltre al filamento il tubo contiene una griglia G di filo metallico ed una placca P. Griglia e placca sono poste a breve distanza tra di loro, circa 1 mm.

Un dispositivo potenziometrico permette di dare al filamento, alla griglia ed alla placca dei potenziali arbitrari; si può poi per mezzo di un galvonometro A inserito sul filo della placca, misurare la corrente i che arriva su questo elettrodo.

Per misurare le energie degli stati stazionari introduciamo in questo tubo il vapore della sostanza che si vuol studiare ad una pressione tale che il cammino libero medio sia poco più di 1 mm. Diamo poi alla griglia un potenziale superiore di V a quello del filamento e alla placca un potenziale leggermente inferiore a quello della griglia. Quando si scalda il filamento a una temperatura di qualche migliaio di gradi esso emette degli elettroni per effetto termoionico; questi elettroni vengono spinti contro la griglia dal campo che esiste tra filamento e griglia e, se non subiscono urti anelastici, giungono sulla griglia con energia eV; essi traversano quindi i fori della griglia possedendo energia sufficiente a vincere il debole controcampo che si ha tra griglia e placca ed arrivano quindi alla placca di dove si scaricano attraverso al galvonometro che accuserà il passaggio di una certa corrente.

Supponiamo ora di crescere il potenziale fino ad un valore tale che l'energia eV con cui gli elettroni arrivano sulla griglia superi appena l'energia $w_2 - w_1$ necessaria per eccitare il livello w_2. Accadrà allora che alcuni elettroni giunti in vicinanza della griglia, subiranno un urto anelastico perdendo quasi tutta la loro energia. Questi elettroni, passando dai fori della grigliia, non avranno più energia sufficiente per vincere il debole controcampo tra griglia e placca, così che essi non potranno giungere sulla placca; la corrente di placca resterà perciò diminuita. Se dunque si traccia il diagramma V,i si noterà in esso una brusca diminuzione della corrente in corrispondenza del potenziale

$V = \frac{w_2 - w_1}{e}$; simili discontinuità della corrente denotano i vari potenziali di eccitazione dell'atomo ed il suo potenziale di ionizzazione.

Così per es. nel caso del mercurio si trova la prima discontinuità al potenziale di 4,9 volt. Ciò vuol dire che l'energia $w_2 - w_1$ corrisponde al potenziale di 4,9 volt; si ha cioè

$$w_2 - w_1 = \frac{4,9}{300} e = \frac{4,9}{300} 4,77.10^{-10} = 7,8.10^{-12} \text{ erg}$$

Dalla (9) deduciamo allora che la frequenza della prima riga d'assorbimento del mercurio deve essere

$$\nu = \frac{w_2 - w_1}{h} = \frac{7,8.10^{-12}}{6,54.10^{-27}} = 1,19.10^{15}$$

che corrisponde alla lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.10^{10}}{1,19.10^{15}} = 2,52.10^{-5} \text{ cm.} = 2520 \mathring{A}.$$

Dalle misure spettroscopiche si trova, in ottimo accordo con questo valore,

$$\lambda = 2536,7 \mathring{A}.$$

Abbiamo visto che nel caso degli urti anelastici un elettrone che urta un atomo il quale si trovi ad esempio nello stato di minima energia perde parte della sua energia cinetica la quale viene utilizzata a portare l'atomo in un livello energetico di maggiore energia. Esiste un altro tipo di urti, detti *urti di seconda specie*, che possono in un certo senso considerarsi l'inverso degli urti anelastici. Consideriamo precisamente l'urto fra un elettrone e un atomo eccitato: può avvenire che

per effetto dell'urto l'atomo passi dallo stato eccitato ad uno stato di minore energia; l'energia che resta così liberata, invece di essere emessa come radiazione, può venir comunicata sotto forma di energia cinetica, all'elettrone urtante il quale viene dunque dopo l'urto a possedere una forza viva maggiore di quella che aveva prima.

Franck e i suoi scolari poterono in realtà osservare, con metodi che qui non descriviamo, numerosi casi di urti di seconda specie.

§ 8. **Risonanza e fluorescenza.** — Aggiungiamo poche considerazioni a proposito del fenomeno della risonanza e della fluorescenza.

Il fenomeno della risonanza ottica, scoperto da Wood, consiste come è noto nel fatto che se si illumina un vapore metallico con la luce di una delle sue righe di assorbimento, questa luce viene diffusa dal vapore con grandissima intensità. È facile spiegarsi questo fenomeno sulla base della teoria classica dell'emissione: secondo questa infatti l'emissione della luce sarebbe dovuta alla presenza negli atomi della sostanza emittente di oscillatori aventi frequenza eguale a quella delle righe del corpo. Se noi illuminiamo l'atomo con luce avente la frequenza di tali oscillatori, questi verranno sollecitati dalla vibrazione del campo elettrico della luce con frequenza eguale alla loro frequenza propria; e quindi, per il fenomeno della risonanza, si metteranno essi stessi a vibrare con grande ampiezza; tali vibrazioni degli oscillatori producono l'emissione di luce in tutte le direzioni. La luce così emessa costituisce appunto la luce di risonanaza.

Altrettanto semplice e, come vedremo, più completa è la spiegazione del fenomeno data dalla teoria dei

quanti. Osserviamo perciò che se si illuminano gli atomi di una sostanza con luce di una delle loro righe d'assorbimento, avente frequenza ν, alcuni di essi assorbiranno un quanto della luce incidente e verranno con ciò eccitati ad un livello energetico w_i. Se con w_1 indichiamo al solito il livello energetico fondamentale si avrà precisamente

$$w_i - w_1 = h\nu.$$

L'atomo eccitato così al livello w_i può con un salto quantico ritornare nel livello fondamentale w_1 emettendo, conformemente a (9), luce della frequenza

$$(w_i - w_1)/h = \nu$$

cioè di frequenza eguale a quella della luce incidente; la luce così emessa costituisce appunto la luce di risonanza.

Questa teoria ci permette anche, in più della teoria classica, di spiegarci il fenomeno della *fluorescenza*; osserviamo infatti che se l'atomo eccitato al livello w_i per assorbimento di un quanto $h\nu$ della luce primaria torna allo stato fondamentale w_1 in un unico salto quantico emette come si è visto luce di frequenza ν; se però esiste un livello energetico w_k intermedio tra w_i e w_1 può darsi anche che l'atomo torni da w_i a w_1 con due salti quantici: un primo da w_i a w_k ed un secondo da w_k a w_1; in questo caso esso emetterà luce con le due frequenze $(w_i - w_k)/h$ e $(w_k - w_1)/h$ la cui somma è ν, e che sono evidentemente inferiori a ν.

Concludiamo dunque che un vapore illuminato con la luce di una delle sue righe d'assorbimento può in certi casi diffondere oltre alla luce di risonanza, avente frequenza uguale a quella della luce incidente, anche luce di frequenza eguale a quella di altre righe dello

spettro del corpo *aventi però in ogni caso frequenza minore di quella della luce primaria.*

Questo fenomeno prende il nome di fluorescenza; il fatto che la luce di fluorescenza ha frequenza sempre minore della luce primaria costituisce la cosidetta *legge di Stokes.*

Capitolo V.

L'atomo di Bohr.

§ 1. **Moto dell'elettrone dell'atomo di idrogeno.** — Abbiamo già detto che la teoria di Bohr è basata sopra l'applicazione dei concetti quantistici al modello atomico di Rutherford descritto al § 6, Cap. III. Di tutti gli atomi quello la cui struttura è più semplice è quello dell'idrogeno, che è costituito da un nucleo di carica e e da un elettrone di carica $-e$. Il nucleo data la sua massa relativamente grande si può considerare come fermo.

In vista di applicazioni future noi considereremo un sistema un po' più generale dell'idrogeno; precisamente considereremo un elettrone in presenza di un nucleo di carica Ze, cioè di numero atomico Z. Il caso $Z = 1$ è allora quello dell'idrogeno; il caso $Z = 2$ corrisponde invece all'elio al quale sia stato strappato un elettrone, e cioè all'He^+.

Abbiamo già accennato al fatto che la meccanica ordinaria non pare sia sufficiente allo studio dei fenomeni atomici; riservandoci di indicare nel seguito i tentativi che sono stati fatti per costruire una nuova meccanica atomica, vogliamo intanto studiare fino a che punto ci possa condurre l'applicazione della meccanica ordinaria.

La forza che agisce sopra l'elettrone è, secondo la legge di Coulomb, diretta verso il nucleo e ha grandezza $\frac{Ze^2}{r^2}$, r essendo il raggio vettore. Essa è dunque

una forza centrale di tipo Newtoniano. Si sa dalla meccanica che, sotto l'azione di una tale forza, il punto può descrivere, secondo le condizioni iniziali, un'orbita ellittica, parabolica od iperbolica, di cui il nucleo occupa un fuoco. Riprendiamo rapidamente la teoria di questi moti centrali. Prendiamo perciò, nel piano del movimento, due assi ortogonali x ed y aventi il centro nel nucleo. E prendiamo anche un sistema r, θ di coordinate polari aventi l'asse delle x come asse polare; per modo che si abbia

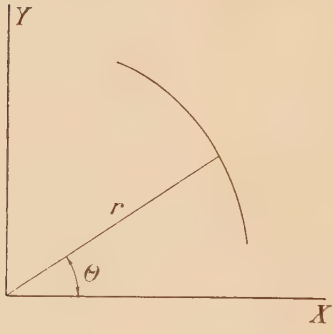

Fig. 18.

$$(\alpha) \qquad x = r\cos\theta,\ y = r\sin\theta.$$

Le equazioni del moto del nostro elettrone si possono evidentemente scrivere

$$(\beta) \qquad m\ddot{x} = -Ze^2\frac{x}{r^3},\quad m\ddot{y} = -Ze^2\frac{y}{r^3}.$$

Da queste equazioni si deduce subito il principio della conservazione della quantità di moto areale. Moltiplicando infatti la prima per $-y$ e la seconda per x, il secondo membro si annulla e si trova

$$m(x\ddot{y} - y\ddot{x}) = m\frac{d}{dt}(x\dot{y} - y\dot{x}) = 0$$

che integrata ci dà

$$m(x\dot{y} - y\dot{x}) = p = \text{costante}$$

che esprime appunto che la quantità di moto areale

resta costante. Trasformando la precedente in coordinate polari per mezzo delle (α) essa diventa

$$mr^2\dot{\theta} = p. \tag{1}$$

Vogliamo ora trasformare la prima delle (β) in modo da farvi figurare solo r e θ. Servendoci perciò delle (α) e della (1) troviamo

$$x = \frac{dx}{dt} = \dot{\theta}\frac{dx}{d\theta} = \dot{\theta}\frac{d}{d\theta}(r\cos\theta) = \frac{p}{mr^2}\frac{d}{d\theta}(r\cos\theta) =$$

$$= \frac{p}{mr^2}\left(\frac{dr}{d\theta}\cos\theta - r\sin\theta\right) = -\frac{p}{m}\left(d\frac{1}{r}\cos\theta + \frac{1}{r}\sin\theta\right)$$

e similmente

$$\ddot{x} = \frac{d\dot{x}}{dt} = \frac{d\dot{x}}{d\theta}\dot{\theta} = \frac{p}{mr^2}\frac{d\dot{x}}{d\theta} = -\frac{p^2}{m^2r^2}\frac{d}{d\theta}\left(d\frac{1}{r}\cos\theta + \frac{1}{r}\sin\theta\right) =$$

$$= -\frac{p^2\cos\theta}{m^2r^2}\left(\frac{d^2\frac{1}{r}}{d\theta^2} + \frac{1}{r}\right).$$

Sostituendo questa espressione di $\ddot{x}$ nella prima delle (β), e ponendo al posto di x, $r\cos\theta$ si trova

$$\frac{d^2\frac{1}{r}}{d\theta^2} + \frac{1}{r} = \frac{Ze^2m}{p^2}. \tag{γ}$$

Questa equazione, contenente soltanto le variabili r, θ serve a determinare la traiettoria. Per integrarla si osservi che essa, rispetto ad $\frac{1}{r}$, è lineare del secondo ordine a coefficienti costanti ed inomogenea. Un integrale particolare di essa è

$$\frac{Ze^2m}{p^2}.$$

Per avere l'integrale generale basta aggiungere al precedente l'integrale generale dell'equazione resa omogenea, cioè dell'equazione ottenuta eguagliando a zero il suo primo membro. Si trova subito che l'integrale di questa è

$$A \cos(\theta - \alpha)$$

dove A ed α sono costanti arbitrarie. L'integrale generale di (γ) è dunque

$$\frac{1}{r} = \frac{Ze^2m}{p^2} + A \cos(\theta - \alpha).$$

Introducendo al posto di A una nuova costante arbitraria ε la precedente si può scrivere

$$(\delta) \qquad \frac{1}{r} = \frac{Ze^2m}{p^2}\{1 + \varepsilon \cos(\theta - \alpha)\}.$$

Questa è l'equazione della traiettoria in coordinate polari; si sa dalla Geometria analitica che essa è l'equazione di una conica riferita ad un fuoco; tale conica è un'ellisse, una parabola od una iperbole secondo che la costante ε, detta eccentricità, è $< 1, = 1$ oppure > 1. Il caso per noi più interessante è quello dell'ellisse; negli altri casi infatti l'elettrone si allontana infinitamente dal nucleo e l'atomo si dissolve. Noi supporremo dunque

$$(\varepsilon) \qquad \varepsilon < 1.$$

Si può inoltre, prendendo come asse polare l'asse maggiore dell'ellisse, rendere $= 0$ la costante α; con che la (δ) si scrive

$$(\zeta) \qquad \frac{1}{r} = \frac{Ze^2m}{p^2}(1 + \varepsilon \cos\theta).$$

Le distanze r_1 ed r_2 del perielio e dell'afelio (fig. 19) si ottengono ponendo in $(\zeta)\theta = 0$ e $\theta = \pi$.

Si ha cioè

$$r_1 = \frac{p^2}{Ze^2 m} \frac{1}{1+\varepsilon}$$

$$r_2 = \frac{p^2}{Ze^2 m} \frac{1}{1-\varepsilon}.$$

La loro somma ci dà l'asse maggiore $2a$ dell'ellisse, si ha cioè

$$2a = r_1 + r_2 = \frac{p^2}{Ze^2 m}\left(\frac{1}{1+\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon}\right) = \frac{2p^2}{Ze^2 m} \frac{1}{1-\varepsilon^2}$$

cioè

$$(\eta) \qquad a = \frac{p^2}{Ze^2 m} \frac{1}{1-\varepsilon^2}.$$

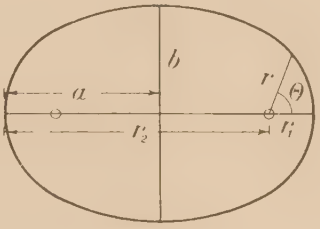

Fig. 19.

Il semiasse minore b risulta espresso da

$$(\theta) \qquad b = a\sqrt{1-\varepsilon^2}$$

e quindi l'area dell'ellisse sarà

$$(\iota) \qquad S = \pi ab = \pi a^2 \sqrt{1-\varepsilon^2}.$$

Restano ancora da calcolare l'energia ed il periodo del nostro movimento ellittico.

L'energia W è la somma dell'energia cinetica

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$$

e dell'energia potenziale

$$-\frac{Ze^2}{r}.$$

Si ha dunque

$$W = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2).$$

Siccome essa è costante possiamo calcolarla per un punto a piacere dell'orbita, p. es. per il perielio. In questo punto si ha $r = r_1 = \frac{p^2}{Ze^2 m} \frac{1}{1+\varepsilon}$; siccome poi r è minimo si ha $\dot{r} = 0$. Troviamo dunque, tenendo presente (1)

$$W = -\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{1}{2}\frac{p^2}{m r_1^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{p^2}\left[(1+\varepsilon) - \frac{1}{2}(1+\varepsilon)^2\right] = -\frac{Z^2 e^4 m}{2p^2}(1-\varepsilon^2$$

Ricordando (η) si trova dunque

$$W = -\frac{Z^2 e^4 m}{2p^2}(1-\varepsilon^2) = -\frac{Ze^2}{2a}. \tag{2}$$

Si trova dunque che l'energia è negativa; cioè occorre fornire energia al sistema per allontanare l'elettrone fino all'infinito. Si troverebbe facilmente che i casi $W = 0$ e $W > 0$ corrispondono al moto parabolico ed iperbolico.

Per calcolare il tempo periodico T, osserviamo che indicando con dS l'area descritta dal raggio vettore nel tempo dt si ha $dS = \frac{1}{2} r^2 d\theta$; la (1) si può perciò scrivere nella forma $2m dS = p dt$. Integrando questa equazione rispetto a tutto il periodo essa diventa

$$2mS = pT \tag{$\varkappa$}$$

e tenendo presenti (η) (θ) (ι) si deduce di qui

$$T = \frac{2\pi\sqrt{m}}{\sqrt{Ze^2}} a^{3/2}. \tag{3}$$

Quest'ultima formula esprime la terza legge di Keplero (quadrato del periodo proporzionale al cubo dell'asse maggiore). Si noti in particolare che da (2) e da (3) risulta che *l'energia e il tempo periodico dipen-*

dono unicamente dall' asse maggiore e non dall' eccentricità dell'ellisse.

In vista delle applicazioni future conviene ancora calcolare l'espressione

$$\oint \dot{r} dr$$

dove col simbolo $\oint$ si intende l'integrale esteso a tutto un periodo. Tenendo presente (1) si trova

$$\dot{r} = \frac{dr}{d\theta}\dot{\theta} = \frac{p}{mr^2}\frac{dr}{d\theta}.$$

Prendendo θ per nuova variabile si può dunque scrivere, ricordando (1)

$$\oint \dot{r} dr = \frac{p}{m}\int_0^{2\pi} \frac{1}{r^2}\left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 d\theta = \frac{p}{m}\int_0^{2\pi} r^2 \left(d\frac{1}{r}\right)^2 d\theta$$

e ponendo per $\frac{1}{r}$ l'espressione (ζ) troviamo

$$\oint \dot{r} dr = \frac{p\varepsilon^2}{m}\int_0^{2\pi} \frac{\sin^2\theta d\theta}{(1+\varepsilon\cos\theta)^2}$$

effettuando le quadrature coi metodi ordinari si trova facilmente

$$\oint \dot{r} dr = \frac{2\pi p}{m}\left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right). \tag{4}$$

§ 2. **Spettro dell'idrogeno**. — Premesse queste considerazioni sopra la dinamica dell'atomo di idrogeno, vogliamo ora occuparci del problema della determinazione dei suoi stati stazionari.

Se si osserva lo spettro dell'idrogeno, quale è emesso per es. da un tubo di Plücker si trova che esso è costituito da un considerevole numero di righe che possono facilmente dividersi in due categorie. Lo spettro Balmeriano, costituito da poche righe intense che crescono assai rapidamente di intensità coll'aumentare della corrente che passa nel tubo, ed il cosidetto spettro di molte righe che è costituito da un gran numero di righe non molto intense. Si è potuto constatare che lo spettro di molte righe viene emesso dall'idrogeno molecolare H_2; invece lo spettro Balmeriano è dovuto all'idrogeno allo stato atomico che si produce sul tubo in seguito alla dissociazione delle molecole di idrogeno prodotta dal passaggio della corrente. È questa la ragione per cui lo spettro Balmeriano cresce rapidamente di intensità al crescere della corrente; infatti aumentando la corrente aumenta fortemente la dissociazione delle molecole H_2 in atomi. Noi ci occuperemo per ora dello spettro dell'atomo di idrogeno, cioè dello spettro Balmeriano.

Esso è costituito da righe situate parte nella regione visibile, parte nell'ultravioletto, e parte nell'infrarosso. La disposizione di tali righe appare, anche osservandola superficialmente, assai regolare.

Riuscì a Balmer di precisare tale regolarità stabilendo una formula semplice che dà, con grandissima esattezza, le frequenze di tutte le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno. Tale formula è

$$\nu = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \tag{5}$$

dove n ed n' rappresentano due numeri interi ($n < n'$) ed R è una costante, detta numero di Rydberg, il cui valore risulta

$$R = 109678 \cdot c$$

Nella precedente espressione di R abbiamo messo esplicitamente in evidenza il fattore c per la ragione seguente: tutte le volte che si deve misurare una frequenza spettrale si misura prima la lunghezza d'onda corrispondente, ciò che può farsi in molti casi con la precisione di *1* su un milione e da questa si deduce la frequenza con la formula

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot c.$$

Segue da ciò che le misure relative di frequenza sono assai più precise delle misure assolute, poichè in queste entra l'imprecisione della misura del valore di c che è conosciuto con esattezza di poco superiore ad 1 per mille. Per questo si usa spesso, nella pratica spettroscopica, dare invece delle frequenze le grandezze

$$\frac{1}{\lambda}$$

che sono ad esse proporzionali e possono misurarsi con enorme precisione. Le inverse della lunghezza d'onda si dicono numeri di onda (n. d. o.) e rappresentano il numero di lunghezze d'onda che entrano in un cm. Si intende che i numeri d'onda sono le inverse della lunghezza d'onda nel vuoto; se si ha quindi la lunghezza d'onda misurata nell'aria bisognerà, prima di farne l'inverso, ridurla al vuoto moltiplicandola per l'indice di rifrazione dell'aria per la luce in considerazione. Si potrà dunque dire che il numero di Rydberg è di 109678 n. d. o.

Se nella (5) diamo ad n un valore intero fisso e ad n' tutti i valori interi maggiori di n, si trovano le frequenze di serie di righe dell'idrogeno che vanno addensandosi verso un limite di frequenza $R \cdot n^2$. Facendo $n = 1$ si ha la serie ultra violetta di Lyman, per $n = 2$

si ha la serie visibile di Balmer e per $n = 3$ la serie infrarossa di Paschen.

La fig. 20 rappresenta le righe dello spettro Balmeriano come lo si vedrebbe con uno spettroscopio che desse una dispersione proporzionale alla frequenza.

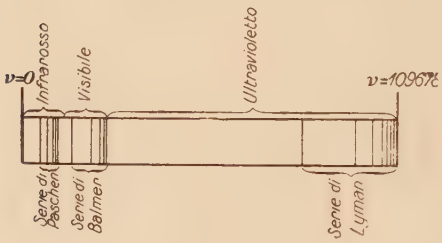

Fig. 20.

Le frequenze (5) dello spettro Balmeriano possono immediatamente scriversi come differenza di due termini spettroscopici conformemente alla (14), Cap. IV. Basta perciò porre il termine n.esimo

$$\tau_n = \frac{R}{n^2} \tag{6}$$

e la (5) può scriversi allora

$$\nu = \tau_n - \tau_{n'}.$$

§ 3. **I livelli energetici dell'idrogeno.** — La conoscenza dei termini (6) dello spettro dell'idrogeno ci permette subito, per mezzo della (13), Cap. IV, di determinare le energie dei suoi stati quantici. Si trova così che l'energia dell'n.esimo stato stazionario è

$$w_n = -h\tau_n = -\frac{Rh}{n^2}. \tag{7}$$

Conoscendo l'energia dell'n.esimo stato stazionario si può subito, per mezzo della (2), (ove deve porsi $Z = 1$) determinarne il semiasse maggiore. Si trova così che questo è

$$a_n = \frac{e^2}{2hR} n^2. \tag{8}$$

Da (8) risulta che l'asse maggiore delle ellissi descritte dall'elettrone dell'atomo di idrogeno non può prendere valori arbitrari; esso è invece suscettibile di prendere soltanto una successione discreta di valori, proporzionali ai quadrati dei numeri interi.

Dalla (8) risulta poi che il semiasse maggiore della prima orbita dell'idrogeno è

$$a_1 = \frac{e^2}{2hR} = \frac{(4{,}77.10^{-10})^2}{2.6{,}54.10^{-27}.109678.3.10^{10}} = 0{,}53.10^{-8} \text{ cm.}$$

Questo valore coincide nell'ordine di grandezza con le dimensioni atomiche note dalla teoria cinetica, e che risultano appunto dell'ordine di 10^{-8} cm.

Abbiamo detto che secondo la teoria classica dell'irradiazione, tutte le volte che una carica elettrica si muove di moto vario essa irradia nello spazio energia elettromagnetica conformemente alla (31), Cap. II. Se quindi tale teoria fosse applicabile nel caso della irradiazione dell'atomo di idrogeno, dovremmo ammettere che l'elettrone dell'idrogeno, durante il suo moto ellittico irradiasse continuamente nello spazio della energia; la sua energia dovrebbe dunque diminuire continuamente e quindi l'orbita andar restringendosi fino a che l'elettrone finirebbe per cadere nel nucleo. Abbiamo invece visto come, secondo la teoria di Bohr, *l'atomo non irradia finchè si trova in uno stato stazionario* e l'irradiazione ha luogo invece in conseguenza del passaggio discontinuo da uno stato stazionario ad un altro di minore energia.

Abbiamo più volte tuttavia accennato al fatto che la teoria classica dell'irraggiamento è un limite che tanto più si approssima alla realtà quanto più grandi sono le dimensioni dei sistemi a cui essa si applica; a questo principio si dà il nome di *principio di corrispondenza*.

Vogliamo ora vedere come la sua applicazione all'atomo di idrogeno permetta intanto la determinazione teorica del valore del numero di Rydberg. Osserviamo perciò che quando l'atomo si trova nell'n.esimo stato quantico esso può irradiare energia di varie frequenze saltando verso gli stati n-1.esimo, n-2.esimo,... La frequenza che corrisponde al salto dallo stato n allo stato n-k, ci è data da (5) ove si ponga per n ed n' risp. n-k ed n; essa è dunque

$$(\alpha) \qquad \nu = R\left\{\frac{1}{(n-k)^2} - \frac{1}{n^2}\right\} = R\,\frac{2nk - k^2}{n^2(n-k)^2}.$$

D'altra parte quando l'atomo si trova nello stato n.esimo esso descrive un ellisse di semiasse maggiore a_n dato dalla (8). Il periodo del movimento ci è dato dalla (3), dove deve porsi al solito, per il caso dell'idrogeno, $Z = 1$. Esso è dunque

$$T_n = \frac{2\pi\sqrt{m}}{e}\,a_n^{3/2} = \frac{\pi\sqrt{m}e^2n^3}{\sqrt{2}h^{3/2}R^{3/2}}.$$

Ora sappiamo che secondo la teoria elettromagnetica classica un sistema che si muove di moto periodico con periodo T_n emette radiazione con la frequenza fondamentale $\frac{1}{T_n}$ e con tutte le sue frequenze armoniche $\frac{2}{T_n}, \frac{3}{T_n}, \ldots$ La K.esima componente armonica avrà la frequenza

$$(\beta) \qquad \nu_{cl} = \frac{k}{T_n} = \frac{\sqrt{2}h^{3/2}R^{3/2}}{\pi\sqrt{m}e^2}\,\frac{k}{n^3}.$$

Siccome ora, quando n tende all'infinito, anche l'orbita dell'atomo d'idrogeno diventa infinitamente grande, dobbiamo attenderci, in base al principio di corrispondenza che la frequenza (α) della teoria quantistica venga a coincidere con la frequenza (β) della teoria classica

al limite per $n = \infty$. Ora al limite per $n = \infty$ la (α) può scriversi, trascurando quantità finite rispetto ad n,

$$\nu = 2R \frac{k}{n^3}.$$

Eguagliando questa espressione alla frequenza ν_{cl} si trova

$$2R = \frac{\sqrt{2} h^{3/2} R^{3/2}}{\pi \sqrt{me^2}};$$

da cui si ricava

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}. \tag{9}$$

Se in questa formula poniamo per e, m, ed h i loro valori numerici troviamo

$$R = \frac{2.3{,}142^2.0{,}901.10^{-27}.4{,}774^4.10^{-40}}{6{,}54^3.10^{-84}} = 3{,}30.10^{15}$$

e quindi, in numeri d'onda, R risulta eguale a

$$\frac{3{,}30.10^{15}}{3.10^{10}} = 110000,$$

in ottimo accordo col valore sperimentale 109678.

Sostituendo il valore (9) di R nella (7) e nella (8) si trova

$$w_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 n^2} \tag{10}$$

$$a_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 me^2}. \tag{11}$$

Si osservi in particolare che dalla (10) si ricava l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno,

$$-w_1 = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = Rh = 2{,}15.10^{-12} \text{ erg}$$

che corrisponde al potenziale di 13,5 volt.

§ 4. **Spettro dell'elio ionizzato.** — Se si rifanno le considerazioni precedenti riferendosi ad un sistema costituito da un elettrone e da un nucleo di numero atomico Z, si trovano le seguenti formule corrispondenti alla (10) ed alla (11)

$$w_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} = -\frac{Z^2 R h}{n^2} \tag{12}$$

$$a_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m Z e^2}. \tag{13}$$

Dalla (12) si deducono subito, per mezzo della (9), Cap. IV, le frequenze che il sistema è capace di emettere. Si trova precisamente

$$\nu = \frac{w_{n'} - w_n}{h} = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right). \tag{14}$$

Confrontando questa formula con la (5) che ci dà le frequenze dello spettro Balmeriano, si riscontra che esse differiscono soltanto per il fattore Z^2 che figura in (14). Cioè le frequenze dello spettro emesse dal nostro sistema si ottengono moltiplicando per Z^2 le frequenze dello spettro Balmeriano.

Vi è tuttavia da osservare che le considerazioni fin qui svolte non sono completamente esatte, perchè nel calcolo del moto Kepleriano svolto al § 1 abbiamo supposto il nucleo fisso, ciò che sarebbe rigorosamente vero se il nucleo avesse massa infinita, poichè allora esso coinciderebbe esattamente col centro di gravità dell'atomo. In realtà, siccome il rapporto tra la massa m dell'elettrone e quella M del nucleo è molto piccolo ma non è infinitesimo, il nucleo sarà vicinissimo ma non coincidente col centro di gravità e descriverà attorno a questo un piccolo movimento. Se si rifanno i calcoli precedenti tenendo conto di questo fatto si trova che l'unica differenza è nell'espressione (9) del numero

di Rydberg in cui al posto della massa elettronica m si deve porre $m/\left(1+\frac{m}{M}\right)$, ciò che porta, per il caso dell'idrogeno, una correzione di circa $\frac{1}{2}$ per mille e nel caso degli elementi più pesanti una correzione anche minore. L'esperienza conferma, come vedremo subito, questa leggera dipendenza del numero R dal peso atomico.

Consideriamo p. e. l'elio ionizzato He^+; tale sistema è costituito da un solo elettrone e da un nucleo di numero atomico $Z = 2$. Le frequenze del suo spettro saranno dunque, trascurando per un momento la piccolissima variazione di R, il quadruplo delle frequenze dello spettro dell'idrogeno. Ha speciale importanza una serie visibile dello spettro dell'He^+, detta serie di Pickering, che fu osservata per la prima volta nello spettro di alcune stelle di elevata temperatura. Tale serie si ottiene ponendo in (14)

$$Z = 2;\ n = 4;\ n' = 5, 6, 7, \ldots;$$

le frequenze delle sue righe sono dunque date da

$$\nu = 4R\left(\frac{1}{16} - \frac{1}{n'^2}\right) = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{(n'_2)^2}\right).$$

Confrontando queste frequenze con quelle della serie di Balmer dell'idrogeno, che si ottengono ponendo in (5) $n = 2$, $n' = 3, 4, 5, \ldots$, e sono dunque

$$\nu = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n'^2}\right);$$

si riconosce che le frequenze delle successive righe della serie di Balmer coincidono con quelle delle righe di posto pari della serie di Pickering. Per questa ragione la serie di Pickering fu in un primo tempo erronea-

mente attribuita all'idrogeno. Solo dopo che Bohr ebbe mostrato teoricamente che essa è invece una serie dell'elio ionizzato si potè constatarne la presenza in un tubo di scarica contenente elio puro.

Una lieve differenza tra le frequenze delle righe delle serie di Pickering e di Balmer è dovuta al fatto che per l'effetto della diversa massa nucleare il valore del numero di Rydberg viene ad essere leggermente differente nei due casi (precisamente 109678 per l'idrogeno e 109722 per l'elio). L'esperienza conferma completamente l'esistenza di questa lieve differenza.

§ 5. **Le condizioni di Sommerfeld.** — Vogliamo ora studiare una caratteristica meccanica delle orbite stazionarie dei sistemi atomici studiati nel paragrafo precedente, che è suscettibile di generalizzazione anche al caso di sistemi più complicati. Noi vogliamo precisamente far vedere che per le orbite stazionarie vale la relazione

$$\oint 2\mathcal{T}dt = nh \tag{15}$$

dove con $\mathcal{T}$ si è indicata la forza viva del sistema e col simbolo $\oint$ si è inteso al solito l'integrale esteso a tutto il periodo del movimento.

Per dimostrarlo osserviamo che l'espressione della forza viva dell'elettrone è, in coordinate polari

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2).$$

Si ha perciò

$$\oint 2\mathcal{T}dt = m\oint \dot{r}^2 dt + m\oint r^2\dot{\theta}^2 dt = m\oint \dot{r}dr + m\oint r^2\dot{\theta}d\theta.$$

Tenendo presenti (4) ed (1) si ha di qui, osservando che $\oint d\theta = 2\pi$,

$$\oint 2\mathcal{T} dt = 2\pi p \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \right) + 2\pi p = \frac{2\pi p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}.$$

Dalla formula (η) del § 1 risulta d'altra parte, tenendo presente (11)

$$\frac{2\pi p}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} = 2\pi \sqrt{Ze^2 m a_n} = hn$$

che unitamente alla formula precedente dimostra la (15).

Ora noi faremo l'ipotesi che, *per tutti i sistemi periodici la condizione che distingue la successione discreta degli stati stazionari dalla infinità continua di tutti i moti meccanicamente possibili si possa scrivere sempre nella forma* (15).

Supponiamo dapprima di avere un sistema ad un solo grado di libertà ed indichiamo con q la coordinata che ne caratterizza la posizione. La forza viva del sistema avrà per espressione, conformemente alla (9), Cap. I,

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} \mathfrak{M}(q) \dot{q}^2$$

e quindi il momento p coniugato alla q sarà, secondo (12), Cap. I,

$$p = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{q}} = \mathfrak{M}(q) \dot{q}.$$

Si ha perciò

$$\oint 2\mathcal{T} dt = \oint \mathfrak{M}(q) \dot{q}^2 dt = \oint \mathfrak{M}(q) \dot{q} dq = \oint p dq;$$

per conseguenza la (15) può scriversi anche nella forma

$$\oint p dq = nh. \tag{16}$$

Questa formula per la determinazione delle orbite quantiche dei sistemi periodici può facilmente generalizzarsi in modo da potersi applicare anche ai *sistemi* così detti *multiplamente periodici*. Un sistema di f gradi di libertà si dice multiplamente periodico quando è possibile per esso trovare un sistema di coordinate generali $q_1, q_2, \dots, q_f$ tale che la coordinata q_1 ed il momento p_1 ad essa coniugato siano funzioni periodiche del tempo con periodo T_1; la coordinata q_2 e il suo momento p_2 siano funzioni periodiche del tempo di periodo T_2; ...; la coordinata q_f ed il momento p_f siano funzioni periodiche del tempo di periodo T_f. Per tali sistemi, di cui troveremo subito degli esempi, *le condizioni per scegliere le orbite quantiche sono state scritte da Sommerfeld nella forma*

$$\oint p_1 dq_1 = n_1 h, \quad \oint p_2 dq_2 = n_2 h, \dots, \quad \oint p_f dq_f = n_f h \tag{17}$$

dove $n_1, n_2, \dots, n_f$ rappresentano dei numeri interi *detti numeri quantici* e gli integrali circolari vanno estesi ciascuno a tutto il periodo della coordinata e del momento che figurano in esso. Prima di mostrare sopra gli esempi l'applicazione delle condizioni di Sommerfeld vogliamo fare alcune brevi considerazioni sul loro valore.

Fino a pochi anni fa si credette che tale valore fosse in realtà molto più grande di quanto si ritenga oggi. A ciò aveva portato il fatto che, come vedremo, le (17), applicate alla teoria dell'atomo di idrogeno, rendono conto in modo perfetto, oltre che dello spettro Balmeriano anche della sua struttura fina, cioè del fatto che

le righe dell'idrogeno, osservate con mezzi di risoluzione molto elevata, risultano costituite da un vario numero di componenti vicinissime fra di loro. Basta infatti perciò, applicare le condizioni di Sommerfeld all'atomo di idrogeno studiato per mezzo della meccanica relativistica invece che di quella classica. Inoltre esse rendono conto benissimo dell'effetto Stark dell'idrogeno, cioè della scissione in componenti delle righe emesse da un atomo che si trovi in un forte campo elettrico. Oltre a queste applicazioni alla teoria dell'idrogeno le (17) si mostrarono poi fecondissime di risultati nel campo delle applicazioni qualitative agli spettri degli atomi pesanti, agli spettri dei raggi X ed agli spettri di bande, tanto che per un certo tempo parve giustificata la speranza che esse segnassero veramente la via per superare le maggiori difficoltà della fisica atomica.

Il confronto più accurato della teoria con l'esperienza valse però a scuotere questa fiducia.

Il metodo delle perturbazioni dell'Astronomia, applicato ai problemi della meccanica atomica, permette di rappresentare un sistema atomico qualunque, con approssimazione grandissima come sistema multiplamente periodico e quindi di applicare ad esso le (17). Si tentò così di calcolare i livelli energetici e, in particolare, il potenziale di ionizzazione dell'atomo neutro di elio; non si riuscì però, per quanto in là si spingesse l'approssimazione, ad ottenere nulla di più di risultati qualitativi. Si riconobbe inoltre che, anche nell'applicazione qualitativa delle (17) agli spettri degli atomi pesanti e delle molecole, si otteneva in molti casi un accordo migliore con l'esperienza attribuendo ai numeri n_1, n_2.... n_f che figurano nelle (17), invece che valori interi, valori interi cresciuti di $\frac{1}{2}$. Recente-

mente poi anche l'applicazione delle (17) alla teoria della struttura fina delle righe Balmeriane, che era stata sempre considerata come uno dei più solidi appoggi delle condizioni di Sommerfeld, si mostrò parzialmente dovuta ad una coincidenza casuale; vedremo infatti che, per spiegare l'effetto Zeeman anomalo ed altri fatti spettroscopici, Uhlenbeck e Goudsmit furono portati ad attribuire all'elettrone, oltre alla carica elettrica e anche un momento magnetico (ipotesi dell'elettrone rotante). Risulta allora che la struttura fina è dovuta in parte alla correzione relativistica e in parte anche all'effetto di questo momento magnetico.

Per queste ed altre ragioni che incontreremo via via nel seguito si giunse poco per volta alla convinzione che lo schema di calcolo dei livelli energetici basato sull'applicazione delle (17) al modello atomico trattato coi metodi della meccanica classica dovesse venire radicalmente mutato. Due importantissimi tentativi, che si fondono poi sostanzialmente in uno solo di costruire su basi completamente nuove una meccanica atomica, furono fatti negli ultimi tempi per opera specialmente di Heisenberg e di Schrödinger.

La nuova meccanica, nei casi a cui è stato finora possibile applicarla, rende conto naturalmente dei fatti sperimentali anche dove il metodo di Sommerfeld richiedeva degli adattamenti piuttosto artificiosi; ed inoltre essa si applica ad alcuni fenomeni, come p. e. la dispersione della luce oppure la teoria dell'urto tra atomi e corpuscoli, ai quali i metodi precedenti non erano applicabili.

Noi esporremo nel Cap. X i principî fondamentali di questa nuova meccanica.

Ora si può dimostrare che il metodo di Bohr-Sommerfeld fornisce in realtà una prima approssimazione ai risultati della meccanica quantistica; e questa ap-

prossimazione è tanto più esatta quanto maggiori sono i numeri quantici.

Per queste ragioni in molti casi, e specialmente nel campo delle applicazioni qualitative alla spettroscopia degli atomi complessi, seguiteremo a servirci generalmente del metodo di Bohr-Sommerfeld indicando qua e là quali modificazioni debbano in esso introdursi; e ciò per avere sempre sotto agli occhi un modello atomico più intuitivo.

Cominciamo intanto col mostrare l'applicazione delle condizioni di Sommerfeld ad alcuni sistemi semplici.

§ 6. **Esempi di quantizzazione.** - Come primo esempio considereremo quello di un oscillatore armonico, cioè di un punto materiale di massa m mobile sopra una retta e attratto verso un punto O di questa da una forza proporzionale alla distanza x da O. Indicando tale forza con $4\pi^2\nu_0^2 mx$ l'equazione del moto dal punto risulta

$$m\ddot{x} + 4\pi^2\nu_0^2 mx = 0$$

che, come si sa, ha per integrale un moto oscillatorio, del punto con frequenza ν_0, rappresentabile con l'equazione

$$x = A \sin(2\pi\nu_0 t - \varphi).$$

L'energia W di questo movimento è la somma dell'energia cinetica $\frac{1}{2} m\dot{x}^2 = \frac{1}{2} m4\pi^2\nu_0^2 A^2 \cos^2(2\pi\nu t - \varphi)$ e dell'energia potenziale [1],

$$\frac{1}{2} 4\pi^2\nu_0^2 mx^2 = 2\pi^2\nu_0^2 mA^2 \sin^2(2\pi\nu t - \varphi);$$

---

[1] Si osservi in particolare che da queste espressioni risulta che i valori medi dell'energia cinetica e di quella potenziale sono eguali; infatti il valore comune della media di $\sin^2(2\pi\nu t - \varphi)$ e $\cos^2(2\pi\nu t - \varphi)$

essa risulta dunque

$$W = 2\pi^2 \nu_0^2 m A^2.$$

Il momento coniugato alla coordinata x è $p = m\dot{x}$; trattandosi di un sistema ad un sol grado di libertà abbiamo un'unica condizione (17)

$$nh = \oint p dx = \oint m\dot{x} dx = m \oint \dot{x}^2 dt =$$
$$= 4\pi^2 \nu_0^2 m A^2 \oint \cos^2 (2\pi\nu t - \varphi) dt.$$

L'ultimo integrale, da estendersi a tutto un periodo e cioè per es. da 0 ad $\frac{1}{\nu_0}$, è dato da

$$\oint \cos^2 (2\pi\nu_0 t - \varphi) dt = \int_0^{\frac{1}{\nu_0}} \cos^2 (2\pi\nu_0 t - \varphi) dt = \frac{1}{2\nu}.$$

La condizione di Sommerfeld ci dà dunque

$$nh = \frac{2\pi^2 \nu_0^2 m A^2}{\nu_0}$$

o anche tenendo presente l'espressione dell'energia W

(18) $$W = nh\nu_0.$$

Concludiamo dunque che gli stati stazionarii di un oscillatore sono quelli per cui l'energia è un multiplo intero di $h\nu_0$. Essa può cioè prender soltanto i valori

$$0,\ h\nu_0,\ 2h\nu_0, \ldots$$

è $\frac{1}{2}$. E quindi il valore comune della media dell'energia cinetica e di quella potenziale è

$$\pi^2 \nu_0^2 m A^2 = \frac{1}{2} W.$$

Come secondo esempio considereremo, quello del rotatore, cioè di un corpo rigido, di momento d'inerzia $\mathcal{J}$, girevole attorno ad un'asse. Questo sistema è a un solo grado, di libertà e, come coordinata per individuarne la posizione, si può prendere l'angolo formato tra due piani passanti per l'asse di rotazione uno fisso e l'altro solidale al corpo. L'energia del sistema si riduce in questo caso alla sola forza viva

$$W = \mathcal{T} = \frac{1}{2}\mathcal{J}\dot{\varphi}^2$$

e la velocità angolare $\dot{\varphi}$ è costante. Il momento p coniugato alla coordinata φ è dato, conformemente a (12), Cap. I, da

$$p = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{\varphi}} = \mathcal{J}\dot{\varphi}.$$

Le condizioni (17) ci danno dunque, essendo m un numero intero

$$mh = \oint p d\varphi = \mathcal{J}\dot{\varphi}\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi\mathcal{J}\dot{\varphi}.$$

Sostituendo nell'espressione di W il valore di $\dot{\varphi}$ che di qui si ricava, troviamo

$$W = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 \mathcal{J}}. \tag{19}$$

Da questa formula risulta che gli stati stazionari del rotatore hanno energie proporzionali ai quadrati dei numeri interi, ed i livelli energetici risultano tanto più fitti, quanto più grande è il momento d'inerzia.

Come esempio di un sistema a più gradi di libertà consideriamo un punto mobile in un piano nell'interno di un rettangolo $OABC$ (fig. 21) il quale rimbalzi sopra

i lati di questo in modo da descrivere una traiettoria del tipo di quella disegnata nella fig. 21.

Prendiamo come assi coordinati x ed y i due lati OA ed OB del rettangolo. Se consideriamo le proiezioni del punto sopra questi due assi, si riconosce subito che ciascuna di esse si muove di moto periodico andando avanti e indietro con velocità costante, la prima tra O ed A e la seconda tra O e B. Il sistema è dunque multiplamente periodico quando lo si riferisce alle coordinate cartesiane x ed y. Indichiamo con a e b i lati del rettangolo e con u e v le grandezze delle componenti della velocità del punto.

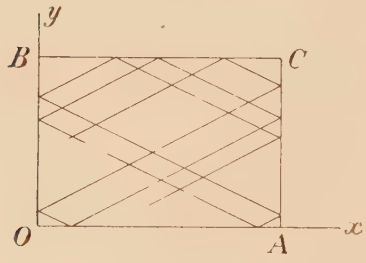

Fig. 21.

I momenti p_x e p_y coniugati ad x ed ad y sono

$$p_x = m\dot{x} = \pm mu, \quad p_y = m\dot{y} = \pm mv$$

vale il segno + o — secondo che la coordinata cresce o decresce.

Troviamo dunque

$$\oint p_x dx = \int_0^a mu\,dx + \int_a^0 (-mu)dx = mua + mua = 2mua$$

ed allo stesso modo $\oint p_y dy = 2mvb$. Le (17) ci dànno perciò

$$2mua = n_1 h, \quad 2mvb = n_2 h,$$

cioè

$$u = \frac{hn_1}{2ma}, \quad v = \frac{hn_2}{2mb}.$$

Da queste risulta subito l'espressione dell'energia in funzione dei numeri quantici n_1 ed n_2. Si trova infatti

$$W = \frac{1}{2} m(u^2 + v^2) = \frac{h^2 n_1^2}{8a^2 m} + \frac{h^2 n_2^2}{8b^2 m}. \tag{20}$$

Consideriamo da ultimo il caso di un punto mobile nello spazio sotto l'azione di una forza diretta verso una retta fissa, per modo che valga rispetto a questa retta, che prendiamo come asse z, il principio della conservazione della quantità di moto areale. Per definire la posizione del punto prendiamo p. e. coordinate cilindriche z, r, φ (r = distanza del punto dell'asse, φ = azimut). L'espressione della forza viva sarà:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} m(\dot{z}^2 + \dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2)$$

e quindi il momento p coniugato alla coordinata φ risulta

$$p = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{\varphi}} = mr^2\dot{\varphi}.$$

Questo non è che la quantità di moto areale rispetto all'asse z, ed è quindi costante. Perciò l'$\oint p d\varphi$ esteso a tutto il periodo della coordinata, e cioè a 2π, si calcola subito e risulta $\oint p d\varphi = 2\pi p$.

Dalle (17) risulta dunque $2\pi p = nh$, cioè

$$p = \frac{h}{2\pi} n. \tag{21}$$

In modo simile si può dimostrare che dalle condizioni di Sommerfeld risulta che *per un sistema qualsiasi per cui valga, rispetto ad un'asse, la conserva-*

zione della quantità di moto areale, questa quantità è, negli stati quantici, un multiplo intero di $\frac{h}{2\pi}$.

§ 7. **Le orbite ellittiche dell'idrogeno.** — Vogliamo ora studiare l'applicazione delle condizioni di Sommerfeld alla teoria dell'atomo di idrogeno. Osserviamo perciò che se si rappresenta la posizione dell'elettrone in coordinate polari, l'espressione dell'energia cinetica risulta

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2)$$

e quindi i momenti coniugati ad r e a θ sono, secondo (12), Cap. I,

$$p_r = m\dot{r}, \quad p = mr^2\dot{\theta}.$$

Il secondo di questi, che non è altro che la quantità di moto areale (1), è costante e quindi si ha intanto dalle (17)

$$\oint p d\theta = p\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi p = kh \qquad (k = \text{numero intero}),$$

cioè

$$p = \frac{h}{2\pi} k. \tag{22}$$

Il numero intero k si dice numero quantico azimutale o semplicemente, quanto azimutale.

La condizione di Sommerfeld relativa alla coordinata r ci dà invece, indicando con l un altro numero intero, detto quanto radiale, e tenendo presente la (4) e la (22)

$$lh = \oint p_r dr = m\oint \dot{r} dr = 2\pi p\left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right) = kh\left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right).$$

La somma

$$n = k + l \tag{23}$$

dei numeri quantici azimutale e radiale si dice quanto totale; per mezzo di essa troviamo dalla precedente

$$\frac{k}{n} = \sqrt{1 - \varepsilon^2}. \tag{24}$$

Da (24), (22), (2) risulta subito

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2}$$

che coincide con l'espressione (22) trovata precedentemente.

Dalle formule (η) e (θ) del § 1 si deduce poi

$$a_n = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

che coincide con la (13), e

$$b_{n,k} = \frac{k}{n} a_n. \tag{25}$$

Osserviamo in particolare che il semiasse maggiore a_n e l'energia W_n (e quindi anche i termini spettroscopici) dipendono soltanto dal quanto totale n; ora un dato valore di n può ottenersi in diversi modi conformemente alle diverse soluzioni intere e positive della (23). Si ha precisamente

$$n = 0 + n = 1 + (n-1) = 2 + (n-2) = \\ \ldots = (n-1) + 1 = n + 0.$$

Fissato n restano dunque possibili per k i valori 0, 1, 2, ... n; di questi però si deve escludere il primo, poichè ad esso corrisponderebbe, secondo (25), una el-

lisse di asse minore nullo, cioè una ellisse che degenera in un segmento di retta; ed il moto corrispondente a questa deve escludersi perchè altrimenti l'elettrone cadrebbe nel nucleo.

Restano dunque possibili per k gli n valori

$$1, 2, 3, \ldots, n.$$

Risulta dunque che l' n.*esimo livello energetico dell'idrogeno può realizzarsi in* n *modi differenti,* corrispondenti ad n ellissi che hanno tutte lo stesso semi asse maggiore a_n, e semiasse minore $b_{n,k}$ dato da (25). La fig. 22 mostra la forma delle tre ellissi corrispondenti ad $n = 3$. Si osservi in particolare che da (25) risulta che, tra le n orbite di quanto totale n, quella per cui $k = 1$ ha la massima eccentricità, mentre quella per cui $k = n$, avendo l'asse minore uguale all'asse maggiore, è un cerchio.

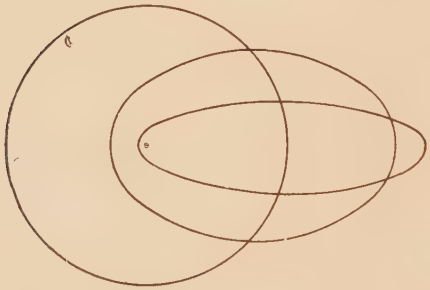

Fig. 22.

Osserviamo ancora che i risultati ora raggiunti, dipendono dall'aver riferito il moto Kepleriano a coordinate polari. Ora siccome tale moto è periodico a qualunque sistema di coordinate lo si riferisca, si trova sempre che queste e i loro momenti coniugati sono funzioni periodiche del tempo; resta perciò indeterminato a quali coordinate ci si debba riferire. Si potrebbe far vedere però che, *se si ha un sistema periodico, i suoi livelli energetici risultano sempre gli stessi qualunque sia il sistema di coordinate a cui si applicano le condizioni di Sommerfeld.*

Così se p. e. avessimo riferito il moto dell'elettrone dell'idrogeno a coordinate cartesiane (invece che polari) ed avessimo applicato a queste le (17) avremmo trovato gli stessi livelli energetici. Invece sarebbero risultate diverse le forme delle orbite corrispondenti ad un dato livello. Si deve notare tuttavia che il moto dell'elettrone dell'idrogeno è un moto Kepleriano periodico soltanto in prima approssimazione, e ciò perchè, nelle considerazioni sin qui svolte, abbiamo sempre usato la meccanica classica invece di quella relativistica. Tenendo conto di questa si trova che il moto diventa doppiamente periodico, risultando composto da un moto Kepleriano nel quale però l'ellisse invece di restare fissa ruota lentamente attorno al fuoco occupato dal nucleo. Un movimento di questo tipo si descrive appunto come doppiamente periodico in coordinate polari e resta perciò giustificato usare tali coordinate anche quando si trascura la lieve perturbazione relativistica.

Tale perturbazione, benchè quantitativamente di piccola entità, ha tuttavia una conseguenza assai importante. Osserviamo infatti che in assenza di questa le n orbite di quanto totale n avrebbero tutte esattamente la stessa energia data da (12). Se invece si tiene conto della meccanica relativistica si trova che le n orbite vengono ad avere energie leggermente differenti tra di loro. Si trova precisamente che alla (12) va sostituita l'espressione (in prima approssimazione)

$$(12') \qquad W_{nk} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} - \frac{m\pi^4 Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3}\left(\frac{8}{k} - \frac{6}{n}\right).$$

Siccome questo valore dell'energia dipende anche da k si trova che alle n orbite di quanto totale n per cui k ha i valori 1, 2,..., n corrispondono n livelli energetici vicinissimi tra di loro ma non coincidenti.

A questa molteplicità dei livelli corrisponde naturalmente anche una molteplicità delle righe che si ottengono combinandoli tra di loro. Si trova dunque che le righe della spettro di Balmer non sono semplici ma debbono risultare costituite da un insieme di componenti assai vicine tra di loro.

L'esperienza conferma in modo mirabile queste previsioni teoriche e mostra che effettivamente le righe dell'idrogeno e dell' He^+ sono costituite da numerose componenti vicine tra di loro (struttura fina), le cui frequenze corrispondono esattamente a quelle che si trovano dall'espressione (12), dei livelli energetici.

Come abbiamo già accennato però, questa coincidenza tra la teoria relativistica della struttura fina e l'esperienza deve ritenersi piuttosto causale, perchè per varie ragioni si è dovuto attribuire all'elettrone (Cfr. § 17) anche un momento magnetico il quale produce una perturbazione dei valori dei livelli energetici che si sovrappone a quella relativistica. La teoria che si ha attualmente sulla struttura fina è la seguente: risulta dalla meccanica quantistica che il quanto azimutale k delle orbite di quanto totale n, invece dei valori 1, 2, ..., n che risultano dalla teoria ora svolta, prende invece i valori 0, 1, 2,..., $n-1$. Anche l'espressione dei livelli energetici, corretti per la perturbazione relativistica, risulta con la meccanica quantistica differente dalla (12'). Invece di tale formula si trova precisamente

$$(12'') \qquad W_{n,k} = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} - \frac{m\pi^4 Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3}\left(\frac{8}{k+\frac{1}{2}} - \frac{6}{n}\right).$$

Se oltre che della correzione relativistica si tiene conto anche di quella dovuta al momento magnetico elettronico e si aggiunge questa correzione alla (12'')

si ritrovano ancora i livelli (12′) che corrispondono all'esperienza (Cfr. Cap. VI, § 6).

§ 8. **Sistemi degeneri.** — Un sistema multiplamente periodico ad f gradi di libertà ha in generale f frequenze differenti $\nu_1, \nu_2, ..., \nu_f$ e precisamente una per ognuna delle sue coordinate. Il sistema si dice *degenere* quando esiste tra queste frequenze una relazione lineare identica a coefficienti interi; in particolare dunque sarà degenere un sistema periodico a più di un grado di libertà (come p. e. un punto che si muove di moto Kepleriano) poichè allora tutte le ν_i sono eguali tra di loro; oppure si avrà degenerazione quando due delle ν sono identicamente uguali, oppure quando una di esse si annulla identicamente. La degenerazione di un sistema meccanico ha una notevole importanza in quanto da essa consegue una caratteristica indeterminazione nella scelta delle coordinate per le quali il moto appare multiplamente periodico; si osservi perciò che, se p. e. il sistema è periodico, comunque si scelgano le sue coordinate generali, esse variano sempre periodicamente col periodo del movimento; in questo caso si ha dunque completa indeterminazione nella scelta di tali coordinate. Analogamente se la degenerazione è dovuta al fatto che due delle frequenze caratteristiche ν_1 e ν_2 coincidono, cambiando le coordinate col sostituire a q_1 e q_2 due nuove coordinate q^*_1 e q^*_2 che siano loro funzioni, si trova che anche queste sono funzioni periodiche con la frequenza comune a q_1 e q_2 e che il sistema può descriversi come multiplamente periodico anche rispetto alle nuove coordinate.

Si può tuttavia dimostrare che in questi casi il valore dei livelli energetici del sistema viene ad essere indipendente dalla indeterminazione nella scelta delle coordinate; così p. e. per un sistema periodico comun-

que si prendano le coordinate a cui lo si riferisce, si trovano sempre gli stessi valori per le energie degli stati stazionari; risulta invece differente, secondo la scelta delle coordinate, la forma dell'orbita o delle diverse orbite che corrispondono a un dato livello energetico.

Supponiamo ora di avere un sistema degenere e di perturbarlo in un modo qualunque, p. e. modificando leggermente le forze che agiscono su di esso. Accadrà allora nella maggioranza dei casi che il sistema perturbato cesserà di essere degenere; abbiamo già detto p. e. nel caso del moto Kepleriano piano, che la considerazione della perturbazione relativistica, avendo per effetto una lenta rotazione dell'ellisse descritta dall'elettrone, ne elimina appunto la degenerazione.

Si trova dunque che se si perturba lievissimamente un sistema degenere in modo da trasformarlo in un altro non degenere, resta eliminata per quest'ultimo la indeterminazione nella scelta delle coordinate, e resta quindi fissata anche completamente la forma delle orbite corrispondenti a un dato livello energetico; e ciò anche al limite per una perturbazione infinitamente piccola, che alteri infinitamente poco il valore dei livelli energetici.

Queste considerazioni forniscono spesso un criterio che può servire per la scelta delle coordinate anche per il caso di sistemi degeneri. Basta perciò pensare un modo *naturale* di perturbare il sistema; determinare le coordinate per il sistema perturbato e poi usare queste stesse anche nel caso limite in cui la perturbazione si annulla; si intende che secondo il tipo di perturbazione che si sceglie si arriva per solito ad un diverso sistema di coordinate.

§ 9. **Il principio di corrispondenza.** — I rapporti tra le frequenze caratteristiche di un sistema e i suoi livelli energetici vengono assai chiariti per mezzo del principio di corrispondenza di cui ci siamo già serviti in un caso particolare al § 3. Vogliamo ora occuparcene più diffusamente.

Premettiamo a ciò alcune nozioni di meccanica. Consideriamo dapprima il caso di un sistema con un solo grado di libertà, p. e. di un punto mobile su una retta di moto oscillatorio qualunque. Indichiamo con $U(x)$ la energia potenziale della forza che agisce sul punto. La sua energia totale sarà allora

$$\alpha) \qquad W = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + U(x)$$

da cui si deduce

$$\beta) \qquad \dot{x} = \frac{dx}{dt} = \pm\sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}.$$

La coordinata x oscillerà tra due valori x_1 ed x_2 per cui la velocità si annulla, e cioè tra due radici successive dell'equazione $W - U(x) = 0$; supponiamo che sia $x_2 > x_1$. Il tempo periodico T è il tempo occorrente per andare da x_1 ad x_2 e poi da x_2 ad x_1, cioè il doppio del tempo necessario per andare da x_1 ad x_2. Risulta ora dalla (β)

$$(\gamma) \qquad dt = \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}}$$

si trova dunque

$$(\delta) \qquad T = 2\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}}.$$

Calcoliamo ora, per il nostro sistema, l'integrale

$$26) \qquad J = \oint p dq.$$

Al posto di q dobbiamo porre la coordinata x; il momento ad essa coniugato è $p = mx$ e l'$\oint$ deve estendersi a tutto un periodo, cioè, ad andata e ritorno da x_1 a x_2; esso è dunque il doppio dell'integrale esteso da x_1 ad x_2; si ha dunque tenendo presente (β)

$$(\varepsilon) \qquad J = m\oint \dot{x} dx = 2m\int_{x_1}^{x_2} \dot{x} dx = 2m\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}\, dx.$$

L'integrale J viene ad essere funzione di W, poichè anche i limiti x_1 ed x_2 sono funzioni di W essendo radici dell'equazione $W - U(x) = 0$. Vogliamo ora calcolare dJ/dW: per fare questo basta effettuare la derivazione sotto segno dell'integrale J, poichè le derivazioni dei limiti x_1 ed x_2 danno contributo nullo, siccome per essi si annulla la funzione integranda. Si trova dunque

$$\frac{dJ}{dW} = 2m\int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{dW}\sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}\, dx = 2\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[W - U(x)]}}$$

tenendo presente (β) risulta dunque

$$(\zeta) \qquad \frac{dJ}{dW} = T.$$

Invertendo l'equazione precedente ed indicando con $\nu = 1/T$ la frequenza del moto oscillatorio la (ξ) diventa

$$(27) \qquad \frac{dW}{dJ} = \frac{1}{T} = \nu.$$

Una relazione analoga alla (27) vale anche per il caso di un sistema multiplamente periodico ad un numero qualunque di gradi di libertà.

Sia p. e. q_1, q_2,..., q_f un sistema di coordinate generali per mezzo delle quali il sistema dato si rappresenta come multiplamente periodico; e siano ν_1, ν_2,..., ν_f le frequenze di queste f coordinate. Poniamo

$$(28) \qquad J_1 = \oint p_1 dq_1,\ J_2 = \oint p_2 dq_2, \dots,\ J_f = \oint p_f dq_f.$$

Si può allora dimostrare che l'energia del sistema è una funzione di $J_1, J_2, \dots, J_f$ e che si ha

$$(29) \qquad \frac{\partial W}{\partial J_1} = \nu_1;\quad \frac{\partial W}{\partial J_2} = \nu_2, \dots;\quad \frac{\partial W}{\partial J_f} = \nu_f.$$

§ 10. **Componenti armoniche e irradiazione di un sistema.** — Tornando ora per un momento al caso del sistema ad un solo grado di libertà osserviamo che, essendo esso un sistema periodico di frequenza ν il suo moto può svilupparsi in serie di Fourier e decomporsi nella somma di componenti armoniche aventi le frequenze $k\nu$ dove k è un numero intero.

Secondo la teoria elettromagnetica classica dell'irradiazione il sistema dovrebbe emettere radiazioni con le frequenze

$$(30) \qquad \nu_{ce} = k\nu$$

e con intensità determinata con la formula (34), Cap. II.

Per calcolare invece le frequenze emesse secondo la teoria di Bohr dobbiamo calcolare prima di tutto l'energia dell'n.esimo stato stazionario. Questa si ottiene, secondo le (17), ponendo $\oint p dq = J = nh$. Allora la frequenza che l'atomo emette nel salto quantico tra gli

stati n.esimo ed $(n - k)$.esimo, risulta, secondo le (9) Cap. IV

$$\nu_{qu} = \frac{W_n - W_{n-k}}{h}. \tag{31}$$

Supponiamo ora che n sia molto grande rispetto a k; può porsi allora, considerando W come funzione di n, e k come una piccola variazione di questa variabile

$$W_n - W_{n-k} = k \frac{dW_n}{dn}.$$

Si ha dunque per questo caso da (31)

$$\nu_{qu} = k \frac{1}{h} \frac{dW_n}{dn}.$$

D'altra parte tenendo presente (27) si trova

$$\frac{dW}{dn} = \frac{dW}{dJ} \frac{dJ}{dn} = h \frac{dW}{dJ} = h\nu$$

e si ha quindi in questa approssimazione

$$\nu_{qu} = k\nu = \nu_{ce}.$$

Si trova dunque che al limite per numeri quantici molto grandi la frequenza emessa nel salto quantico dallo stato n.esimo a quello $(n - k)$.esimo è eguale alla frequenza della k.esima componente armonica del movimento della particella. Per grandi numeri quantici dunque le frequenze emesse secondo la teoria di Bohr coincidono con quelle che verrebbero emesse secondo la teoria classica.

La teoria di Bohr permette di determinare la frequenza delle righe spettrali emesse da un sistema; essa non fornisce invece alcun criterio per determinare la loro intensità e il loro stato di polarizzazione.

Resta allora naturale *ammettere* con Bohr *che per grandi numeri quantici oltre alle frequenze, anche l'intensità e lo stato di polarizzazione delle righe emesse coincidano con l'intensità e lo stato di polarizzazione della corrispondente componente armonica che verrebbe emessa secondo la teoria elettrodinamica classica.*

Le considerazioni ora svolte possono generalizzarsi in modo assai semplice al caso di un sistema multiplamente periodico ad f gradi di libertà. Premettiamo perciò un rapido cenno sopra lo sviluppo armonico del movimento di un tale sistema.

Osserviamo dunque che se con x si indica l'ascissa di uno dei punti del sistema che, per semplicità, supporremo con due gradi di libertà soltanto, essa sarà funzione delle coordinate generali $x(q_1, q_2)$. Siccome q_1 è una funzione periodica del tempo di frequenza ν_1, se si suppone per un momento di fissare il valore di q_2 anche x verrà a dipendere periodicamente dal tempo con frequenza ν_1 e potrà quindi svilupparsi in serie di Fourier al modo seguente

$$x(q_1, q_2) = \sum_k [P_k(q_2) \sin 2\pi\nu_1 kt + Q_k(q_2) \cos 2\pi\nu_1 kt].$$

Siccome poi i coefficienti di questo sviluppo sono a loro volta funzioni di q_2, e q_2 è una funzione periodica del tempo avente frequenza ν_2, anche essi potranno svilupparsi in serie di Fourier. Troveremo così che $x(q_1 q_2)$ può rappresentarsi come somma di termini del tipo

$$P_{kj} \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} 2\pi\nu_1 t \cdot \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} 2\pi\nu_2 t$$

dove P non dipende più dal tempo. Questo termine, per mezzo di note formule di trigonometria, può trasfor-

marsi ancora nella somma di termini del tipo

$$(\alpha) \qquad A_{kj} \begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix} 2\pi(\nu_1 k + \nu_2 j)t.$$

Troviamo così che la $x(q_1 q_2)$, *e, allo stesso modo, qualsiasi altra funzione della posizione del sistema, può rappresentarsi come somma di termini armonici del tipo* (α) *aventi le frequenze*

$$\nu_1 k + \nu_2 j \quad (k, j = \text{numeri interi}).$$

Nel caso che il sistema abbia f gradi di libertà le frequenze delle componenti armoniche in cui può svilupparsi ogni funzione della posizione del sistema risultano invece

$$(32) \quad \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \ldots + \nu_f k_f \quad (k_1, k_2, \ldots, k_f = \text{numeri interi}).$$

In particolare anche il momento elettrico P del sistema può svilupparsi nella somma di componenti armoniche con le frequenze (32) per modo che si può scrivere

$$(33) \quad P = \sum_{k_1 \ldots k_f} P_{k_1 k_2 \ldots k_f} \cos \{2\pi(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \ldots + \nu_f k_f)t + \alpha_{k_1 k_2 \ldots k_f}\}$$

dove le P_k e le α_k sono indipendenti dal tempo.

Dalla teoria svolta al § 8, Cap. II, risulta dunque che il nostro sistema, secondo la teoria classica, dovrebbe irradiare radiazioni delle frequenze (32) con intensità determinate dalla ampiezza $P_{k_1 k_2 \ldots k_f}$ della corrispondente componente armonica del momento elettrico secondo la formula (34), Cap. II.

Secondo la teoria dei quanti invece il livello energetico $W_{n_1 \ldots n_f}$ si ottiene osservando che W è funzione delle $J_1, J_2, \ldots, J_f$ le quali, secondo le (17), hanno i valori

$$J_1 = n_1 h, \quad J_2 = n_2 h, \ldots, \quad J_f = n_f h.$$

La frequenza emessa secondo la teoria di Bohr nel salto quantico tra gli stati di numeri $n_1, n_2, \dots, n_f$ ed $n_1 - k_1, n_2 - k_2, \dots, n_f - k_f$ sarà per la (9), Cap. IV,

$$\nu_{qu} = \frac{W_{n_1 n_2 \dots n_f} - W_{n_1 - k_1,\ n_2 - k_2, \dots,\ n_f - k_f}}{h}. \tag{34}$$

Considerando anche in questo caso le n assai grandi risp. alle k, per modo che queste si possano riguardare come differenziali delle n, possiamo scrivere

$$W_{n_1, \dots, n_f} - W_{n_1 - k_1, \dots, n_f - k_f} = k_1 \frac{\partial W}{\partial n_1} + \dots + k_f \frac{\partial W}{\partial n_f}.$$

Ricordando le (29) si ha ora

$$\frac{\partial W}{\partial n_i} = \frac{\partial W}{\partial J_i} \frac{dJ_i}{dn_i} = h \frac{\partial W}{\partial J_i} = h\nu_i$$

e quindi l'espressione precedente diventa

$$h(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \dots + \nu_f k_f).$$

L'espressione (34) diventa dunque in questa approssimazione

$$\nu_{qu} = \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \dots + \nu_f k_f.$$

Confrontando questa con (32) si può concludere che:

Ad ogni salto quantico corrisponde una componente armonica del moto del sistema che, al limite per grandi numeri quantici, tende ad avere frequenza eguale a quella che viene emessa nel salto.

Anche in questo caso, come in quello dei sistemi con un solo grado di libertà noi *ammetteremo che anche l'intensità e lo stato di polarizzazione della riga emessa nel salto quantico corrispondano all'intensità e allo stato di polarizzazione della riga corrispondente che verrebbe emessa dal sistema secondo la teoria elettro-*

dinamica classica, e che tale corrispondenza tenda a diventare identità al limite per grandi numeri quantici.

Il principio di corrispondenza ci fornisce dunque un criterio, sia pure approssimativo, per valutare alcuni elementi dello spettro emesso da un sistema, che sfuggono agli ordinari metodi della teoria dei quanti. Vedremo a suo tempo come la nuova meccanica quantistica permetta di precisare il principio di corrispondenza arrivando al calcolo esatto dell'intensità e dello stato di polarizzazione delle righe spettrali.

Osserviamo intanto una caratteristica indeterminazione che ha luogo tutte le volte che si cerca di valutare per mezzo del principio di corrispondenza l'intensità di una riga. Notiamo perciò, che il salto quantico per effetto del quale viene emessa quella riga avviene sempre tra *due* stati del sistema, quello di partenza e quello di arrivo. Non si sa perciò se far corrispondere l'intensità cercata a quella della componente armonica corrispondente nell'uno o nell'altro dei due stati quantici. Questa indeterminazione viene naturalmente a sparire nel caso che la variazione relativa dei numeri quantici nel salto sia assai piccola (caso dei grandi numeri quantici), poichè allora i movimenti dell'atomo nei due stati sono quasi uguali e resta perciò indifferente riferirsi all'uno o all'altro di essi.

§ 11. **Il principio di selezione.** — Un altro caso importantissimo in cui il principio di corrispondenza permette di ottenere risultati esatti è quello in cui la componente armonica dello sviluppo del momento elettrico corrispondente ad un certo salto quantico non esiste (ha cioè ampiezza nulla) per tutti e due gli stati quantici. In questo caso viene a sparire ogni indeterminazione del principio di corrispondenza e si può concludere da esso che l'intensità della riga considerata è nulla. Si suol dire

in questi casi che la riga oppure il salto quantico corrispondente ad essa sono proibiti. Questo caso particolare del principio di corrispondenza prende il nome di *principio di selezione.*

Quando il salto quantico tra due livelli energetici è proibito, il passaggio tra di essi può avvenire sia per via indiretta, e cioè passando attraverso a stati quantici intermedi, sia anche con un processo diverso da quello dell'irradiazione, come p. es. per urto elettronico.

Come primo esempio semplice dell'applicazione del principio di selezione consideriamo il caso dell'oscillatore armonico studiato al § 6. Le componenti armoniche del moto di tale oscillatore si riducono evidentemente alla sola fondamentale, avendo tutte le armoniche superiori ampiezza nulla. Ora tale componente corrisponde al salto quantico in cui il numero quantico varia da n ad $n - 1$. Concludiamo dunque che tutti i salti quantici in cui n varia di più di uno sono proibiti per l'oscillatore armonico.

Le energie dei due stati n.esimo ed $n - 1$.esimo risultano date, secondo (18) da $nh\nu_0$ e $(n-1)h\nu_0$ e quindi la frequenza emessa nel salto risulta

$$\nu = \frac{w_n - w_{n-1}}{h} = \frac{h\nu_0}{h} = \nu_0 .$$

Si può dunque concludere che l'oscillatore armonico emette, sia secondo la teoria dei quanti che secondo la teoria classica, frequenza eguale alla sua frequenza propria.

Una applicazione importantissima del principio di selezione è la seguente. Consideriamo il caso dell'elettrone dell'idrogeno. Abbiamo già detto che il suo moto, quando si tenga conto della perturbazione relativistica, risulta rappresentato da un moto Kepleriano in cui l'ellisse ruota lentamente attorno al nucleo.

Indichiamo con ν_n e ν_k le frequenze del moto Kepleriano e della rotazione relativistica; si vede subito che la frequenza con cui varia il raggio vettore è ν_n, poichè il raggio vettore non è alterato dalla rotazione relativistica; la frequenza di θ risulta invece $\nu_n + \nu_k$. Dalla (32) si trova allora che la componente armonica che corrisponde al salto quantico in cui il quanto radiale l varia di Δl e quello azimutale k varia di Δk è

$$\nu_{cl} = \Delta l \cdot \nu_n + \Delta k(\nu_n + \nu_k);$$

tenendo presente che da (23) si deduce $\Delta n = \Delta l + \Delta k$ la precedente può scriversi

$$\nu_{cl} = \Delta n \cdot \nu_n + \Delta k \cdot \nu_k.$$

Osserviamo ora che, siccome la precessione relativistica è una rotazione uniforme, essa non ha armoniche superiori e quindi tutte le frequenze in cui non sia $\Delta k = \pm 1$ hanno ampiezza nulla, perchè esse corrisponderebbero appunto alle armoniche superiori della precessione relativistica. Concludiamo dunque in base al principio di selezione che sono permessi soltanto quei salti quantici per cui si ha

$$\Delta k = \pm 1. \tag{35}$$

Osserviamo anche che la regola di selezione (35) è stata dedotta dal fatto che la perturbazione relativistica imprima all'orbita dell'elettrone una rotazione uniforme. Essa sarà valida dunque anche nel caso che una tale rotazione uniforme sia prodotta da una causa differente. Vedremo per esempio che anche negli atomi con più di un elettrone il moto dell'elettrone più esterno può appunto descriversi come un moto periodico piano, simile a quello Kepleriano, a cui sia sovrapposta una rotazione uniforme del piano dell'orbita. Varrà dunque anche per questo caso la regola di selezione (35).

§ 12. **La vita media degli stati quantici.** — Passiamo ad esporre un'altra importante applicazione del principio di corrispondenza. Consideriamo perciò un sistema che si trovi in un determinato livello energetico. Da questo il sistema potrà, con un salto quantico, passare in altri livelli energetici di energia inferiore, cosicchè esso resterà in generale in quel livello soltanto per un tempo limitato.

Si dice vita media di uno stato quantico il tempo medio che il sistema si trattiene in quello stato prima di passare, irradiando luce, agli stati quantici di minore energia.

Possiamo vedere come il principio di corrispondenza permette di calcolare l'ordine di grandezza della vita media degli stati quantici dell'atomo di idrogeno. Per semplicità ci limitiamo alla considerazione delle orbite circolari.

Consideriamo dunque l'orbita circolare di numero n; la sua energia w e il suo raggio a_n sono dati dalle formule (12) e (13). (Il caso $Z = 1$ è al solito quello dell'idrogeno, mentre per $Z > 1$ si ha il caso di un elettrone in presenza di un nucleo di carica Ze). L'accelerazione dell'elettrone è data dal rapporto tra la forza $\frac{Ze^2}{a_n^2}$ esercitata su di esso dal nucleo e la massa m dell'elettrone; essa è dunque

$$\Gamma = \frac{Ze^2}{ma_n^2} = \frac{16\pi^4 m Z^3 e^6}{h^4 n^4}.$$

Secondo la teoria classica l'energia irradiata nel tempo τ sarebbe dunque, secondo (31) Cap. II,

$$\frac{2}{3}\frac{e^2\Gamma^2}{c^3}\tau = \frac{512\pi^6 m^2 Z^6 e^{14}}{3c^3 h^8 n^8}\tau.$$

La vita media corrisponde al tempo τ necessario, secondo la teoria classica, per irradiare la differenza tra le energie w_n e w_{n-1} dell'orbita che si considera e di quella di energia immediatamente inferiore. Tale tempo si trova dunque eguagliando l'espressione precedente a $w_n - w_{n-1}$ cioè a

$$\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2}\left(\frac{1}{(n-1)^2}-\frac{1}{n^2}\right)$$

essa risulta dunque

$$(36)\quad \tau = \frac{3c^3h^6}{256\pi^6 m Z^4 e^{10}}\,\frac{n^6(2n-1)}{(n-1)^2} = 4{,}5.10^{-11}\,\frac{1}{Z^4}\,\frac{n^6(2n-1)}{(n-1)^2}.$$

Questa espressione della vita media dedotta dal principio di corrispondenza è tanto più esatta quanto più grande è n; per piccoli valori di n essa darà in realtà soltanto l'ordine di grandezza della vita media. Così risulta per es. da (36) che la vita media dello stato per cui $n=2$ è per l'idrogeno ($Z=1$) dell'ordine di grandezza di $0{,}86.10^{-8}$ secondi.

Wien ha ideato un metodo diretto per la misura delle vite medie degli atomi. L'apparecchio da lui usato, rappresentato schematicamente nella fig. 23, è sostanzialmente un tubo a raggi canale. A è l'anodo; il catodo C contiene un foro assai sottile da cui passa un fascetto di raggi canale. Nell'ambiente B al di dietro del catodo è mantenuta una pressione assai bassa in modo che i raggi canale possono propagarsi attraverso ad esso senza subire urti. Si osserva allora che il fascetto dei raggi canale è luminoso all'uscita dal catodo e che la sua luminosità va decrescendo via via che esso si avanza nello spazio B finchè essa si spegne dopo un tratto di lunghezza variabile secondo la velocità dei raggi canale e dell'ordine di grandezza di qualche centimetro.

Questa esperienza si interpreta pensando i raggi come una proiezione assai veloce di atomi che escono dai fori del catodo eccitati in un livello energetico elevato e cadono nel livello fondamentale mentre i raggi attraversano lo spazio B; per modo che la vita media risulta dell'ordine di grandezza del tempo che i raggi canale impiegano a percorrere lo spazio di qualche cm. necessario perchè i raggi stessi si spengano. Wien ha potuto con questo metodo misurare le vite medie di alcuni stati quantici dell'atomo di idrogeno; ed esse sono appunto risultate dell'ordine di 10^{-8} secondi.

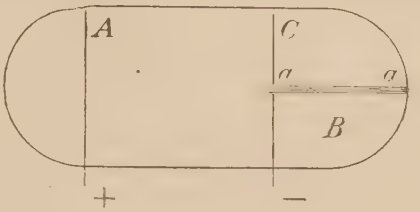

Fig. 23.

Osserviamo ancora che lo stato fondamentale di un atomo ha vita media infinita; infatti avendo tale stato energia minima, l'atomo non può passare spontaneamente da esso in nessun altro stato quantico e quindi, in assenza di perturbazioni esterne, esso si tratterrà indefinitamente nello stato fondamentale.

Accade anche spesso che esistano in un atomo degli stati quantici, detti stati metastabili, tali che tutti i salti quantici verso i livelli energetici di energia minore siano proibiti dal principio di selezione; anche questi stati, come quello fondamentale, hanno perciò vita media infinita. Se l'atomo si trova in uno stato metastabile esso non può dunque uscirne spontaneamente irradiando energia, e può abbandonarlo solo in seguito ad una perturbazione esterna come, p. e. l'urto con un corpuscolo.

§ 13. **Il principio delle adiabatiche.** — Un altro principio generale che, accanto al principio di corri-

spondenza, rende spesso utili servigi per la interpretazione qualitativa degli spettri, è il principio delle adiabatiche di Ehrenfest.

Noi chiameremo meccanismo di un sistema il complesso dei suoi vincoli e delle forze che ne producono il movimento; chiameremo poi variazione adiabatica del meccanismo di un sistema qualsiasi cambiamento del suo meccanismo (alterazione delle forze o dei vincoli) che avvenga in modo assai lento rispetto ai periodi propri del sistema.

Ciò posto il principio delle adiabatiche si può enunciare al modo seguente:

Se si varia adiabaticamente il meccanismo di un sistema che, all'inizio della trasformazione, si trovi in uno stato quantico esso resta in uno stato quantico durante tutta la trasformazione.

Come esempio semplice dell'applicazione del principio delle adiabatiche consideriamo il caso di un punto materiale di massa m mobile sopra un cerchio di raggio r (fig. 24). Il moto di questo sistema si quantizza subito per mezzo delle condizioni di Sommerfeld prendendo p. e. come coordinata la lunghezza x dell'arco di cerchio contata a partire da una origine arbitraria. Il momento p ad essa coniugato è la quantità di moto mv e le condizioni di Sommerfeld ci danno dunque

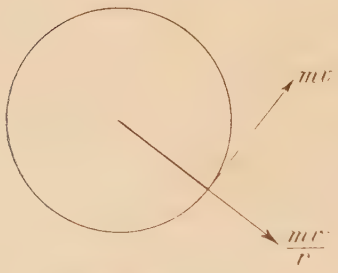

Fig. 24.

$$\oint mv\,dx = nh.$$

L'$\oint$ deve essere esteso a tutto il periodo della coordi-

nata x e cioè all'intera lunghezza $2\pi r$ del cerchio. Si ha dunque

$$\oint mvdx = 2\pi mvr$$

e quindi

$$2\pi mvr = nh$$

da cui si deducono subito i livelli energetici del sistema

$$w_n = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{h^2 n^2}{8\pi^2 mr^2}.$$

Una trasformazione adiabatica del nostro sistema potrà ottenersi variando lentissimamente il raggio r del cerchio. Osserviamo ora che, se il raggio cresce di dr la forza centrifuga $\frac{mv^2}{r}$ farà un lavoro

$$d\mathfrak{L} = \frac{mv^2}{r} dr;$$

questo lavoro è fatto a spese della forza viva w del punto, per modo che questa varierà di $dW = -d\mathfrak{L}$; si ha poi

$$dW = \frac{1}{2} dmv^2 = mvdv$$

e quindi

$$mvdv = -\frac{mv^2}{r} dr$$

cioè

$$\frac{dv}{v} + \frac{dr}{r} = 0.$$

Integrando questa equazione si ha

$$\log(vr) = \text{cost.}$$

da cui

$$vr = \text{costante.}$$

Troviamo dunque che variando adiabaticamente r, anche v viene a variare, in modo che il prodotto rv resta costante. Di qui segue che se la condizione di quantizzazione (α) era soddisfatta all'inizio della trasformazione, e cioè rv aveva il valore $nh/2\pi m$, esso conserverà tale valore durante tutta la trasformazione e quindi il sistema resterà sempre in uno stato quantico, conformemente al principio delle adiabatiche.

Tornando al caso generale di un sistema multiplamente periodico di cui si varia adiabaticamente il meccanismo si può dimostrare che il principio delle adiabatiche è una conseguenza delle condizioni di Sommerfeld. Burgers ha dimostrato infatti il seguente teorema:

Se si ha un sistema multiplamente periodico di cui si varia adiabaticamente il meccanismo, le espressioni

$$J_1 = \oint p_1 dq_1, \quad J_2 = \oint p_2 dq_2, \ldots, \quad J_f = \oint p_f dq_f$$

non variano durante la trasformazione. (Esse sono cioè, come si dice, degli invarianti adiabatici).

Da questo teorema segue subito che se inizialmente le condizioni di Sommerfeld sono verificate, cioè le J sono multipli interi di h, tali condizioni resteranno soddisfatte durante tutta la trasformazione.

Noi ci limiteremo a dimostrare il teorema di Burgers nel caso semplice di un punto mobile sopra una retta sotto l'azione di una forza di energia potenziale $U(x)$. (Cfr. il principio del § 9).

Il meccanismo di questo sistema è determinato dalla forma della funzione $U(x)$ e una trasformazione adiabatica consisterà dunque in una variazione lentissima di questa funzione.

Osserviamo ora che se ad un certo istante si varia infinitesimalmente l'energia potenziale trasformandola

in $U(x)+\delta U(x)$ l'energia W del sistema ((α) § 9) varia di

$$\delta W = \delta U(x).$$

Se invece la variazione dell'energia potenziale da U a $U+\delta U$ deve essere adiabatica, possiamo pensare che essa avvenga in n gradi successivi (n tenderà poi ad ∞) ciascuno dei quali consiste in una variazione dell'energia di $\delta U(x)/n$. Corrispondentemente ad una di queste variazioni parziali l'energia varierà di $\delta U(x)/n$ e la sua variazione totale risulterà perciò

$$\delta W = \frac{1}{n}\,\Sigma\delta U(x).$$

Il secondo membro di questa espressione, per n grandissimo, tende a diventare il valor medio $\overline{\delta U}$ di $\delta U(x)$; possiamo perciò scrivere

$$\delta W = \overline{\delta U} = \frac{\oint \delta U\,dt}{T} \tag{37}$$

essendo al solito T il periodo.

Supponiamo dunque di dare adiabaticamente ad U la variazione δU e che in conseguenza W vari di δW. La variazione di J ((ε) § 9) risulta osservando che essa si può ridurre alla sola variazione sotto il segno di integrale, poichè la variazione dei limiti dell'integrale dà contributo nullo siccome la funzione si annulla nei limiti; si trova dunque tenendo presenti (γ) e (δ)

$$\delta J = 2\int_{x_1}^{x_2} \frac{(\delta W - \delta U)\,dx}{\sqrt{\frac{2}{m}\,|W-U(x)|}} = 2\delta W \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}\,|W-U(x)|}} - \oint \delta U\,dt =$$

$$= T\delta W - \oint \delta U\,dt.$$

Tenendo presente (37) si trova dunque

$$\delta J = 0,$$

che esprime appunto che la variazione adiabatica di J è nulla, e quindi che J è un invariante adiabatico, conformemente al teorema di Burgers.

§ 14. **La rotazione di Larmor.** — Vogliamo ora passare a studiare l'influenza esercitata sopra un atomo da una perturbazione esterna, ed in primo luogo ci occuperemo dell'effetto di un campo magnetico. A questo studio premettiamo il seguente teorema di Larmor.

Supponiamo di avere un sistema costituito da un certo numero di punti materiali aventi tutti la stessa carica elettrica e e la stessa massa m; e che tali punti si muovano sotto l'azione di una forza centrale diretta verso un punto fisso O e di mutue attrazioni e repulsioni. Supponiamo ora di porre questo sistema in un campo magnetico uniforme di intensità H; vogliamo dimostrare che, in prima approssimazione, il moto del sistema risulta allora composto del moto che si avrebbe in assenza di campo e di una rotazione uniforme con velocità angolare (velocità angolare di Larmor)

$$\omega_L = \frac{eH}{2mc} \tag{38}$$

attorno all'asse parallelo ad H passante per O.

Riferiamo perciò il moto del sistema ad una terna di assi rotanti attorno all'asse predetto, che prendiamo come asse z, con velocità angolare ω. Il moto rispetto a tale terna potrà considerarsi come il moto rispetto ad una terna fissa purchè si tenga conto delle forze centrifughe di componenti

$$m\omega^2 x,\ m\omega^2 y,\ 0$$

e delle forze centrifughe composte (forze di Coriolis)

$$2m\omega \wedge \dot{V}_R.$$

Oltre a queste forze agiscono sui nostri punti la forza dovuta al campo H, e cioè

$$\frac{e}{c} V \wedge H$$

e le forze dovute alle loro mutue azioni e alla forza centrale, che indichiamo complessivamente con F.

Se supponiamo ω abbastanza piccolo perchè se ne possono trascurare i quadrati, le forze centrifughe pure diventano trascurabili, e la forza agente sui punti del nostro sistema si riduce dunque a

$$F + \frac{e}{c} V \wedge H - 2mV_R \wedge \omega.$$

Siccome la velocità relativa V_R differisce da V per il termine $\omega \wedge P - O$ dipendente da ω, si può nella nostra approssimazione, scrivere nella precedente V al posto di V_R; con ciò la forza agente sui nostri punti può scriversi

$$F + V \wedge \left(\frac{e}{c} H - 2m\omega \right).$$

Diamo ora ad ω il valore (38); l'espressione precedente si riduce allora ad F. Cioè:

Le forze che agiscono sul nostro sistema quando sia messo in un campo uniforme H e riferito ad un sistema di assi rotanti con la velocità angolare di Larmor (38), *sono eguali, in prima approssimazione, a quelle che vi agirebbero, in assenza di campo, se il sistema fosse riferito ad assi fissi. Naturalmente a questa eguaglianza delle forze corrisponde anche l'eguaglianza del movi-*

mento del sistema, e resta perciò dimostrato il teorema di Larmor.

Osserviamo che se gli elettroni di un atomo si potessero considerare come puntiformi, si potrebbe senz'altro applicare ad essi il teorema di Larmor; in realtà vedremo invece che l'elettrone non può sempre considerarsi come un punto materiale avendo esso anche un momento magnetico e un momento di quantità di moto intrinseci (Cfr. § 17). Si trova tuttavia che per campi magnetici molto forti la perturbazione dovuta a questo fatto tende a diventare sempre più piccola; nel caso particolare dell'idrogeno poi la perturbazione dovuta al momento intrinseco dell'elettrone è completamente trascurabile già per campi magnetici piuttosto deboli, per modo che in questi casi si può senz'altro applicare il teorema di Larmor.

§ 15. **La quantizzazione spaziale.** — Osserviamo ora che l'atomo di idrogeno, supponendo al solito che il nucleo sia fisso, è un sistema con tre gradi di libertà. Se anche si tiene conto dalla precessione relativistica si trova che esso ha soltanto due frequenze caratteristiche (precisamente la frequenza del moto Kepleriano e quella della precessione relativistica); per modo che un atomo di idrogeno, anche tenendo conto di questa perturbazione è sempre un sistema degenere. Per eliminare completamente la degenerazione occorre (Cfr. l'osservazione alla fine del § 8) perturbarne il movimento; noi supporremo di effettuare tale perturbazione ponendo l'atomo in un campo magnetico esterno.

La perturbazione consisterà allora nella precessione di Larmor, ed il sistema cesserà di essere degenere avendo ora tre frequenze caratteristiche; precisamente la frequenza del moto Kepleriano, la frequenza della

rotazione relativistica e la frequenza della precessione di Larmor.

Eliminata così la degenerazione restano determinate le coordinate a cui si deve riferire il sistema per applicargli le condizioni di Sommerfeld, e si trova precisamente che esso deve essere riferito a coordinate polari. *Anche al limite per un campo magnetico infinitamente debole* noi effettueremo perciò la ricerca delle orbite stazionarie riferendoci a coordinate polari r, θ, φ.

Con tali coordinate l'espressione della forza viva risulta

$$(\alpha) \qquad \mathcal{T} = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2\theta\dot{\varphi}^2)$$

i momenti coniugati alle coordinate r, θ, φ sono perciò

$$(\beta) \qquad p_r = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}\,; \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta}\,; \quad p_\varphi = mr^2 \sin^2\theta\dot{\varphi}.$$

Le condizioni (17) ci danno dunque

$$(\gamma) \qquad \oint p_r dr = lh\,; \quad \oint p_\theta d\theta = sh\,; \quad \oint p_\varphi d\varphi = mh$$

essendo l, s, m, tre numeri interi.

Osserviamo ora che p_φ non è altro che la quantità di moto areale rispetto all'asse polare, e cioè la componente del momento della quantità di moto sopra l'asse stesso. Indicando al solito con p il momento della quantità di moto e con ψ l'angolo da esso formato con l'asse si avrà

$$(39) \qquad p_\varphi = p \cos\psi.$$

Siccome poi p è un vettore costante sarà costante anche p_φ e quindi la terza delle (γ), dovendosi estendere l'integrale rispetto a φ da 0 a 2π, ci dà

$$(40) \qquad p_\varphi = \frac{h}{2\pi} m.$$

Se d'altra parte indichiamo con χ l'azimut dell'elettrone nel piano della sua orbita, l'espressione della forza viva diventa

$$(\delta) \qquad \mathcal{T} = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\chi}^2)$$

e quella del momento della quantità di moto

$$(\varepsilon) \qquad p = mr^2\dot{\chi}.$$

Confrontando (δ) con (α) si trova allora

$$mr^2\dot{\chi}^2 = mr^2\dot{\theta}^2 + mr^2 \sin^2\theta\dot{\varphi}^2$$

che, tenendo presenti (ε) e (β) ci dà

$$pd\chi = p_\theta d\theta + p_\varphi d\varphi\,;$$

sommando membro a membro le due ultime (γ) e ponendo

$$(41) \qquad k = s + m$$

troviamo, tenendo presente che p è costante

$$kh = \oint (p_\theta d\theta + p_\varphi d\varphi) = \oint p d\chi = p\int_0^{2\pi} d\chi = 2\pi p$$

da cui si trova conformemente alla (22)

$$(42) \qquad p = \frac{h}{2\pi} k.$$

La prima delle (γ) può ora trattarsi in modo del tutto analogo a quello seguito per la condizione $\oint p_r dr = lh$ nel § 7. Introdurremo dunque un numero quantico totale

$$(43) \qquad n = l + k = l + s + m$$

per mezzo del quale si esprimono l'eccentricità, i livelli energetici e gli assi maggiore e minore dell'orbita per mezzo delle formule (24), (12), (13), (25).

Troviamo dunque che la forma e l'energia delle orbite stazionarie è quella stessa che si era trovata al § 7. Resta invece ulteriormente determinata l'orientazione del piano dell'orbita rispetto alla direzione dell'asse. Da (39), (40) e (42) si deduce infatti

$$m = k \cos \psi \tag{44}$$

che determina i valori che può prendere l'angolo ψ tra la direzione dell'asse e la normale al piano dell'orbita. La (44) può tradursi geometricamente al modo seguente: indichiamo con k un vettore di grandezza eguale al quanto azimutale k con la direzione perpendicolare al piano dell'orbita. La componente di questo vettore sulla direzione dell'asse deve essere eguale ad un numero intero m, il quale prende il nome di quanto equatoriale o magnetico. (Si osservi che da (42) e (40) risulta che k ed m rappresentano la quantità di moto areale dell'atomo e la sua proiezione sull'asse prendendo come unità di misura per le quantità di moto areali $h/2\pi$).

Vedremo tra breve che l'esperienza dimostra in modo completo che effettivamente quando si pone un atomo in un campo magnetico, anche molto debole, l'atomo può prendere rispetto al campo soltanto certe orientazioni discrete, conformemente alla (44). Osserviamo intanto che da (44) risulta che, fissato il valore di k, sono possibili per m i $2k + 1$ valori

$$k,\ k-1,\ k-2, \ldots,\ -(k-1),\ -k.$$

I due valori $m = \pm k$ corrispondono alle due orientazioni del momento dell'atomo parallela e antiparallela

al campo; il valore $m = 0$ corrisponde invece all'orientazione del momento dell'atomo perpendicolare al campo.

§ 16. **Il magnetone di Bohr.** — Vogliamo ora osservare una relazione importante che lega la quantità di moto areale di un sistema di elettroni col momento magnetico del sistema. Osserviamo perciò che gli elettroni che girano attorno al nucleo di un atomo possono considerarsi, agli effetti magnetici, equivalenti a una corrente elettrica che circoli attorno al nucleo stesso; ed una tale corrente equivale, come si sa, ad un magnete.

Supponiamo dunque di avere un certo numero di elettroni che si muovano nell'intorno di un punto O e che abbiano rispetto ad esso una quantità di moto areale costante p. Si può dimostrare che il momento magnetico μ di questo sistema è legato a p dalla relazione

$$\mu = \frac{ep}{2mc}. \tag{45}$$

Per semplicità noi ci limiteremo a dimostrare questa relazione per il caso di un solo elettrone che descriva una ellisse Kepleriana. Osserviamo perciò che se T è il periodo del moto dell'elettrone, questo passa da ogni punto dell'ellisse $\frac{1}{T}$ volte al secondo; la carica elettrica che traversa ogni secondo un punto qualunque dell'ellisse è dunque $\frac{e}{T}$ u. e. s. Possiamo dunque dire che l'ellisse è percorsa da una corrente di $i = e/cT$ u. e. m. Ora è noto che un circuito percorso dalla corrente i è equivalente a una lamina magnetica la cui potenza (cioè il momento magnetico per unità d'area) è eguale ad i. Se con S indichiamo l'area della nostra ellisse

potremo dunque dire che essa è equivalente magneticamente ad un magnete di momento

$$\mu = Si = \frac{e}{c}\frac{S}{T}.$$

Ora dalla relazione (k) del § 1 risulta $\frac{S}{T} = \frac{p}{2m}$; si deduce dunque dalla precedente

$$\mu = \frac{ep}{2mc}$$

che coincide appunto con la (45).

Ora noi abbiamo dimostrato in generale nel § 6 e nel caso particolare del moto Kepleriano nel § 7 (formule (21) e (22)), che la quantità di moto areale è un multiplo intero di $\frac{h}{2\pi}$; sia dunque

$$p = \frac{h}{2\pi}k \qquad (k = \text{numero intero}).$$

Sostituendo questa espressione di p nella (45) si trova

$$\mu = \frac{eh}{4\pi mc}k. \tag{46}$$

Troviamo dunque che il momento magnetico dovuto al moto degli elettroni è sempre un multiplo intero di un momento magnetico elementare

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc} \tag{47}$$

che è detto magnetone di Bohr. Il suo valore, ponendo nella precedente per e, h, m, c i loro valori numerici, risulta

$$\mu_0 = 0{,}92.10^{-20}.$$

Osserviamo ancora che abbiamo dimostrato nel paragrafo precedente che un atomo posto in un campo magnetico si orienta in modo che la componente del suo momento meccanico nella direzione del campo è (40), $\frac{h}{2\pi} m$. Si può dunque concludere da (45) e (47) che la componente del momento magnetico nella direzione del campo è

$$\mu = \mu_0 m \tag{48}$$

cioè eguale ad m volte il magnetone di Bohr.

Stern e Gerlach hanno ideata ed eseguita una esperienza assai ingegnosa che permette di verificare in modo molto espressivo il fatto che ponendo un atomo in un campo magnetico esso si orienta rispetto a questo per modo che la componente del suo momento magnetico nella direzione del campo può prendere soltanto certi valori discreti.

La prima esperienza di Stern e Gerlach fu eseguita sull'argento. Per questo elemento la teoria conduce a prevedere, come vedremo in seguito, che, nello stato fondamentale, la componente del momento magnetico nella direzione del campo magnetico esterno possa prendere soltanto i due valori $\pm \mu_0$.

Osserviamo ora che se si pone un atomo di argento in un campo magnetico uniforme le forze esercitate da esso sopra il momento magnetico dell'atomo hanno evidentemente risultante nullo. Ciò non è invece più vero se il campo magnetico non è omogeneo. Si riconosce infatti immediatamente che in questo caso viene ad agire sopra l'atomo una forza

$$\mu \frac{\partial H}{\partial z}$$

dove con z si è indicata la direzione del campo e con μ

la componente del momento magnetico dell'atomo parallela ad esso.

L'esperienza di Stern e Gerlach consiste nel far passare un sottile fascetto di atomi prodotto col metodo descritto alla fine del § 4, Cap. I, attraverso a un campo magnetico inomogeneo fornito da un elettromagnete, una delle cui espansioni polari presenta un solco e l'altra uno spigolo che si affaccia contro il solco; con questa disposizione il campo magnetico ha grande intensità in vicinanza dello spigolo e decresce rapidamente quando ci si allontana da esso, per modo che $\frac{\partial H}{\partial z}$ prende un valore considerevole.

Ora abbiamo detto che, secondo la teoria dei quanti, la componente del momento magnetico nella direzione del campo può prendere per l'argento solo i due valori $\pm \mu_0$; corrispondentemente a ciò la forza esercitata sugli atomi dalla disomogeneità del campo potrà prendere solo i due valori $\pm \mu_0 \frac{\partial H}{\partial z}$. Ciò ha per effetto che i vari atomi verranno deviati da questa forza in modo diverso e il raggio di vapore si dividerà perciò in due raggi, costituiti uno dagli atomi che hanno $\mu = +\mu_0$ e l'altro da quelli che hanno $\mu = -\mu_0$. Stern e Gerlach hanno potuto effettivamente constatare sperimentalmente che aveva luogo una tale divisione del fascetto in due raggi separati e ottennero dalle loro misure un valore di μ_0 in ottimo accordo col valore teorico (47). L'esperienza è stata ripetuta anche con altri elementi e ha dato in ogni caso risultati conformi alle previsioni teoriche.

§ 17. **L'elettrone rotante.** — A proposito dei momenti magnetici atomici resta ancora da osservare che il momento magnetico dato da (45) e (46) rappresenta in

realtà soltanto una parte del momento magnetico totale dell'atomo.

Abbiamo infatti già accennato al fatto che per render conto di un numeroso gruppo di fenomeni che incontreremo via via nel seguito (Effetto Zeeman anomalo, struttura degli spettri complessi, separazione delle righe multiple, etc...) Uhlenbeck e Goudsmit hanno emessa la ipotesi che l'elettrone, oltre alla carica e e alla massa m, abbia anche un momento magnetico μ_0 e una quantità di moto areale p aventi la stessa direzione. Siccome questa ipotesi si potrebbe interpretare formalmente pensando l'elettrone animato da un moto di rotazione attorno a se stesso (infatti la rotazione delle cariche elettriche originerebbe il momento magnetico e quella delle masse il momento meccanico) tale ipotesi è stata denominata ipotesi dell'elettrone rotante.

Per render conto dei fatti che si osservano bisogna ammettere che il momento magnetico dell'elettrone sia eguale a un magnetone di Bohr (47)

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}$$

e che il momento meccanico sia

$$p_0 = \frac{h}{4\pi} = \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}. \tag{49}$$

Dalle due precedenti risulta

$$\mu_0 = \frac{e}{mc} p_0. \tag{50}$$

È interessante confrontare questa relazione con la analoga (45) valida per il momento magnetico dovuto al moto di rivoluzione degli elettroni attorno al nucleo. Si vede così che il rapporto tra il momento magnetico e quello meccanico per l'elettrone rotante è il doppio del

rapporto analogo per i momenti originati dal moto degli elettroni attorno al nucleo.

In seguito all'esistenza di un momento magnetico e meccanico intrinseci, l'elettrone viene a perdere la simmetria sferica venendo ad avere un asse; cosicchè per individuare completamente un elettrone occorre darne, oltre alla posizione nello spazio, che si determina p. e. con le sue coordinate x, y, z, anche la direzione dell'asse che può determinarsi per mezzo di due angoli (p. e. la colatitudine θ e la longitudine φ). Prescindendo dal moto traslatorio dell'elettrone, che si calcola al modo solito, il movimento del suo asse si può calcolare al modo seguente. Supponiamo che il momento delle forze agenti sull'elettrone sia M. Applicando il principio delle quantità di moto areali al momento intrinseco dell'elettrone si trova

$$\frac{d\vec{p_0}}{dt} = \vec{M}.$$

D'altra parte il momento M sarà dovuto all'azione esercitata sopra il suo momento magnetico μ_0 dal campo magnetico H in cui si trova l'elettrone. Tale momento è dunque $\vec{M} = \mu_0 \wedge H$. Troviamo così l'equazione vettoriale

$$\frac{dp_0}{dt} = \mu_0 \wedge H = \frac{e}{mc} p_0 \wedge H. \tag{51}$$

Si noti in particolare che moltiplicando per p_0 i due membri della precedente ed osservando che si ha evidentemente $p_0 \wedge H \times p_0 = 0$ troviamo

$$0 = p_0 \times \frac{dp_0}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(p_0^2)}{dt}$$

cioè $p_0^2 =$ costante. Ciò vuol dire che la grandezza di p_0 non varia durante il movimento, come appunto deve essere in virtù di (49).

Osserviamo ancora che il campo H che figura in (51) è il campo magnetico quale esso appare a un osservatore che segua l'elettrone nel suo moto di traslazione. Ora è facile convincersi che il campo magnetico, quale esso appare ad un osservatore in moto, è differente da quello che viene osservato da un osservatore fisso.

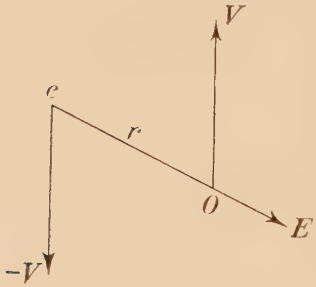

Fig. 25.

Consideriamo infatti p. e. (fig. 25) un osservatore O che si muova con velocità V nel campo elettrico

$$E = \frac{\overrightarrow{er}}{r^3}$$

generato da una carica elettrica e ferma. All'osservatore O sembrerà di essere fermo e che la carica elettrica e si muova rispetto ad esso con velocità $-V$ eguale e contraria alla propria.

Questa carica in movimento rispetto all'osservatore O genera, rispetto ad esso, un campo magnetico che può calcolarsi per mezzo della legge di Laplace. Basta perciò osservare che una carica e che si muova alla velocità V equivale ad un elemento di corrente di intensità i e di lunghezza dl tali che (1)

$$idl = \frac{e}{c} V.$$

(1) Infatti pensando per es. la carica elettrica e distribuita uniformemente entro un prisma infinitesimo di base $d\sigma$ e di lunghezza dl (fig. 26), e quindi di volume $d\sigma dl$, la densità elettrica in esso sarà $\rho = e/d\sigma dl$; la densità di corrente risulta dunque, conformemente alla (8), Cap. II

Fig. 26.

$$j = \frac{\rho V}{c} = \frac{eV}{c} \frac{1}{d\sigma dl}.$$

Il campo magnetico prodotto da questa carica risulta dunque secondo la legge di Laplace

$$H = i \frac{\overrightarrow{dl} \times \overrightarrow{r}}{r^3} = \frac{e}{c} \frac{V \wedge \overrightarrow{r}}{r^3}.$$

Siccome nel caso nostro la velocità della carica e rispetto all'osservatore O è $-V$ abbiamo

$$H = -\frac{e}{c} \frac{V \wedge \overrightarrow{r}}{r^3} = -\frac{1}{c} V \wedge E.$$

Concludiamo dunque che per l'osservatore O è come se vi fosse un campo magnetico di intensità

$$H = -\frac{1}{c} V \wedge E. \tag{52}$$

Questo campo apparente deve porsi nella (38) al posto di H per il caso di un elettrone che si muova in un campo elettrico.

L'equazione (38) può facilmente integrarsi quando H è costante. Osserviamo perciò, fig. 27, che il primo membro di (51) rappresenta la velocità con cui si sposta l'estremo del vettore p_0. Esso risulta precisamente perpendicolare al piano di H e di p_0, e la sua grandezza è

$$\frac{e}{mc} H p_0 \sin\theta.$$

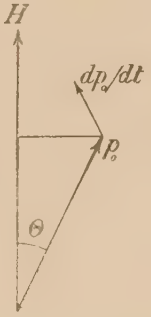

Fig. 27.

L'intensità di corrente dell'elemento sarà allora

$$i = j d\sigma = \frac{eV}{c} \frac{1}{dl}.$$

Da cui risulta appunto

$$i dl = \frac{eV}{c}.$$

Si vede dunque che il vettore p_0 ruota attorno all'asse H. Per calcolare la velocità angolare ω basta osservare che la distanza dell'estremo di p_0 dall'asse di rotazione è $p_0 \sin \theta$ e quindi la sua velocità può scriversi $\omega p_0 \sin \theta$. Confrontando questa espressione con la precedente si trova

3) $$\omega = \frac{eH}{mc}.$$

Si osservi in particolare che questa velocità angolare è il doppio di quella di Larmor (38); ciò è legato al fatto che per l'elettrone rotante il rapporto tra momento meccanico e magnetico è, come si è osservato, il doppio del rapporto analogo per il moto orbitale degli elettroni.

L'energia magnetica del momento intrinseco dell'elettrone è data dal prodotto dell'intensità del campo magnetico per la componente del momento magnetico nella sua direzione, cioè da

(54) $$W = \vec{H} \times \vec{\mu_0} = \frac{e}{mc} \vec{H} \times \vec{p_0}.$$

Nel caso precedente essa è dunque costante perchè la proiezione di p_0 nella direzione di H resta evidentemente costante.

Osserviamo ancora che, secondo la meccanica classica, sono possibili per l'asse dell'elettrone tutte le orientazioni. Abbiamo invece visto nel caso degli atomi (Cfr. § 15), che la teoria dei quanti limita queste possibilità di orientazione. In analogia a quanto vale per quel caso *noi ammetteremo che se il campo* H *ha direzione invariabile, siano possibili per l'asse dell'elettrone soltanto le due orientazioni parallela ed antiparallela ad* H. Per l'energia magnetica restano dunque possibili i due valori

(55) $$W = \pm \mu_0 H = \pm \frac{eH}{4\pi mc}.$$

§ 18. **Effetto Zeeman.** — Premesse queste notizie sopra il magnetismo degli atomi passiamo a studiare la influenza esercitata sopra le righe emesse da un atomo da un campo magnetico in cui si trovi immerso l'atomo emittente. Sperimentalmente Zeeman trovò che le righe spettrali emesse in queste condizioni si scindono in componenti in numero variabile secondo la riga che si considera (Effetto Zeeman). La differenza tra la frequenza delle componenti Zeeman e quella della riga imperturbata cresce con l'intensità del campo.

Esiste un certo numero di righe spettrali per cui l'effetto Zeeman prende una forma particolarmente semplice detta effetto Zeeman normale; precisamente ogni riga si scinde in tre sole componenti, di cui quella di mezzo conserva la posizione della riga imperturbata e le due laterali, disposte simmetricamente rispetto ad essa, hanno da essa differenza di frequenza proporzionale al campo.

La prima teoria dell'effetto Zeeman normale fu svolta da Lorentz, assai prima delle idee di Bohr sopra la struttura dell'atomo, partendo dall'idea che le righe spettrali fossero emesse da oscillatori armonici contenuti nell'interno degli atomi.

Tale teoria, benchè ormai sostituita dalla teoria quantistica che rende conto anche degli effetti Zeeman più complicati, permette tuttavia di interpretare in modo assai semplice parecchi fenomeni; noi perciò premettiamo alla teoria quantistica una rapida esposizione della teoria di Lorentz, e in base ad essa descriveremo anche le principali caratteristiche dell'effetto Zeeman.

Supponiamo dunque di avere un elettrone che sia attratto da una forza proporzionale alla distanza r da un punto fisso O (fig. 28). In assenza di perturbazioni esterne l'elettrone descriverà delle oscillazioni armoniche con frequenza ν_0. Queste possono decomporsi in tre

componenti: Una lineare parallela all'asse z e due circolari parallele al piano xy nei due versi opposti.

Supponiamo ora di porre il nostro oscillatore in un campo magnetico H parallelo all'asse z. La perturbazione da esso esercitata sul moto dell'oscillatore consiste nella rotazione di Larmor. Ora è evidente che questa lascia inalterata la vibrazione parallela all'asse z, mentre le frequenze delle due vibrazioni circolari vengono una cresciuta e l'altra diminuita della frequenza

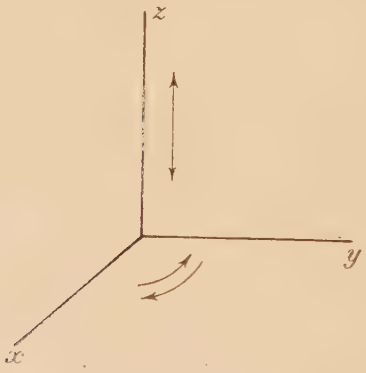

Fig. 28.

$$(56)\quad \nu_L = \omega_L/2\pi = \frac{eH}{4\pi mc}$$

della rotazione di Larmor.

La vibrazione dell'oscillatore si separa dunque in tre vibrazioni di differente frequenza: una lineare parallela al campo H con frequenza inalterata ν_0, e due circolari perpendicolari al campo e in verso opposto con le frequenze $\nu_0 + \nu^L$ e $\nu_0 - \nu_L$. L'oscillatore emetterà dunque nel campo magnetico tre righe spettrali con le frequenze ν_0, $\nu_0 + \nu_L$, $\nu_0 - \nu_L$.

Supponiamo ora di osservare la luce emessa dall'oscillatore in una direzione perpendicolare a quella di H; p. e. da un punto dell'asse x (osservazione trasversale). Si vedrà allora la componente lineare del moto parallela a z in tutta grandezza, mentre le proiezioni dei due moti circolari appariranno come vibrazioni lineari parallele ad y. Cosicchè la luce emessa trasversalmente apparirà separata in tre componenti polarizzate rettilineamente, una parallela al campo con la frequenza ν_0

della riga imperturbata e due perpendicolari al campo, aventi le frequenze $\nu_0 \pm \nu_L$.

Se invece si osserva la luce emessa in direzione del campo, cioè da un punto dell'asse z (osservazione longitudinale), non si potrà vedere in proiezione, la vibrazione rettilinea, perchè essa è parallela alla direzione di osservazione, e si percepiranno soltanto, in tutta grandezza, le due vibrazioni circolari. La luce emessa longitudinalmente apparirà dunque per effetto del campo magnetico separata in due sole componenti polarizzate circolarmente nei due versi opposti e aventi le frequenze $\nu_0 \pm \nu_L$.

Se infine si osserva la luce emessa in una direzione obliqua, la componente parallela a z appare sempre polarizzata rettilineamente e le due componenti circolari appaiono invece polarizzate ellitticamente.

La grandezza della separazione delle componenti dell'effetto Zeeman normale è data da (56). Ponendo in questa formula per e, m, c i loro valori numerici e ponendo $H = 50000$ Gauss, cioè uno dei massimi campi magnetici raggiungibili, si trova $\nu_L = 7.10^{10}$. Ciò corrisponde, per luci di 5000 $\mathring{A}$, a uno spostamento delle componenti estreme dalla riga imperturbata di circa 0,58 $\mathring{A}$. Si vede dunque che, anche disponendo di campi magnetici assai intensi, l'effetto Zeeman è sempre molto piccolo e richiede per la sua osservazione mezzi spettrali di potere risolutivo alquanto elevato.

Abbiamo detto che la teoria di Lorentz dell'effetto Zeeman rende bene conto dell'esperienza solo per alcune righe spettrali, tra cui quelle dello spettro Balmeriano. La maggior parte delle righe si decompone invece nel campo magnetico in modo assai più complicato (Effetto Zeeman anomalo). Noi ci occuperemo in seguito degli effetti anomali (Cfr. § 15. Cap. VI); vogliamo in-

tanto descrivere come si interpreta, nella teoria di Bohr, l'effetto Zeeman normale delle righe dell' idrogeno.

§ 19. **Effetto Zeeman dell' idrogeno.** — Supponiamo dunque di avere un atomo di idrogeno in un campo H. La sua energia sarà la somma

a) dell'energia

$$-\frac{Rh}{n^2},$$

che avrebbe l'atomo in assenza di campo (trascuriamo con ciò la struttura fina);

b) dell'energia del momento magnetico dell' orbita rispetto al campo H; siccome la componente di tale momento nella direzione del campo è, (48), $\mu_0 m$, l' energia corrispondente sarà

$$m\mu_0 H;$$

c) dell'energia del momento magnetico intrinseco dell'elettrone rotante rispetto al campo esterno. A questo proposito si osservi che, siccome l'elettrone si muove nel campo elettrico del nucleo, agisce su di esso una forza magnetica apparente data da (52). Ora si trova che, nel caso dell'idrogeno, quando il campo esterno non sia molto debole tale forza è trascurabile rispetto al campo esterno e quindi l' elettrone prende rispetto a quest'ultimo una delle due orientazioni parallela ed antiparallela con le energie

$$\pm \mu_0 H.$$

Troviamo in definitiva come energia dell'atomo nel campo esterno

$$W = -\frac{Rh}{n^2} + m\mu_0 H \pm \mu_0 H.$$

Per calcolare le frequenze delle righe che l'atomo può emettere nel campo magnetico basta considerare un altro livello energetico

$$W' = -\frac{Rh}{n'^2} + m'\mu_0 H \pm \mu_0 H.$$

La frequenza emessa nel salto quantico tra i due risulta allora

$$(57) \qquad \nu = \frac{W - W'}{h} = R\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) + (m - m')\frac{\mu_0 H}{h}.$$

Si vede dunque che il campo magnetico ha l'effetto di alterare le frequenze delle righe emesse per il termine

$$(m - m')\frac{\mu_0 H}{h} = (m - m')\frac{eH}{4\pi mc}.$$

Si potrebbe vedere facilmente che il principio di selezione limita i salti quantici possibili a quelli soli per cui

$$m - m' = \pm 1 \quad \text{oppure} \quad m - m' = 0$$

e precisamente corrispondentemente al primo caso vengono emesse componenti perpendicolari al campo magnetico polarizzate circolarmente, mentre quando $m - m' = 0$ viene emessa una componente polarizzata rettilineamente parallela al campo H. Troviamo dunque, anche colla teoria quantistica, come con quella classica di Lorentz, che ogni riga si scinde in tre componenti, una polarizzata rettilineamente con frequenza ν_0 e due polarizzate circolarmente in versi opposti con le frequenze

$$\nu_0 \pm \nu_L.$$

§ 20. **Effetto Stark.** Un fenomeno analogo a quello di Zeeman si osserva esaminando lo spettro emesso da un atomo che si trovi immerso in un intenso campo elet-

trico. Si osserva precisamente anche in questo caso che le righe spettrali vengono a decomporsi in un numero variabile di componenti. Questo fenomeno, detto effetto Stark, fu osservato per la prima volta da J. Stark nel 1913 e a brevissima distanza di tempo e con metodo diverso e notevolmente più semplice da Lo Surdo.

Per l'osservazione dell'effetto Stark è necessario produrre un intenso campo elettrico in seno a un gas o vapore emittente; ora ciò presenta notevoli difficoltà perchè i gas o vapori emittenti sono sempre più o meno buoni conduttori.

Per superarle Stark ideò un apparecchio costituito da un tubo a raggi canale che porta, immediatamente dietro al catodo forato, un elettrodo secondario. Tra il catodo e questo elettrodo viene stabilita una forte differenza di potenziale che, grazie alla brevissima distanza tra il catodo e l'elettrodo, non dà luogo alla scarica disruptiva. I raggi canale, uscendo dai fori del catodo, vengono a trovarsi nel forte campo elettrico che si trova tra di esso e l'elettrodo secondario e sulla loro emissione può osservarsi la scissione delle righe prodotta dal campo elettrico.

L'apparecchio di Lo Surdo consiste invece semplicemente in un ordinario tubo di Plücker che è assai sottile in vicinanza del catodo. L'effetto del campo elettrico si osserva nella forte caduta di potenziale che si ha in vicinanza del catodo.

Con questi metodi si trovò che le righe dell'idrogeno si scindono, per effetto del campo elettrico, in un notevole numero di componenti, alcune polarizzate parallelamente al campo ed altre perpendicolarmente ad esso. A differenza di quanto accade per l'effetto Zeeman il numero delle componenti e la loro separazione è diversa per le varie righe dello spettro Balmeriano, come fu osservato per la prima volta da Lo Surdo.

La teoria quantistica dell'effetto Stark dell'idrogeno ebbe una considerevole influenza sopra lo sviluppo della teoria di Bohr; in quanto essa costituì una delle più brillanti conferme sperimentali delle condizioni di Sommerfeld. E ciò tanto più siccome l'effetto Stark può spiegarsi soltanto ricorrendo alle teorie quantistiche, mentre l'effetto Zeeman, almeno nel suo tipo normale, si spiega anche con la teoria classica di Lorentz.

La teoria dell'effetto Stark, svolta indipendentemente da Epstein e da Schwarzschild, può in breve descriversi al modo seguente:

Il sistema costituito da un atomo di idrogeno posto in un campo esterno uniforme corrisponde meccanicamente al caso di un punto attratto verso un centro fisso con forza Newtoniana e soggetto in più ad un campo di forza uniforme. Il moto di questo punto si può integrare facendo uso di coordinate paraboliche aventi il centro d'attrazione come fuoco e la retta passante per esso e parallela al campo elettrico costante come asse. Si trova che, rispetto a queste coordinate, il sistema è anche triplamente periodico e possono perciò applicarsi ad esso le condizioni di Sommerfeld.

Si trova così che il livello energetico di quanto totale n si scinde per effetto del campo in $n(n+1)$ 2 livelli vicini tra di loro la cui separazione cresce, in prima approssimazione, proporzionalmente al campo elettrico. Naturalmente a questa scissione dei livelli energetici corrisponde anche una scissione delle righe dello spettro Balmeriano. L'esperienza conferma pienamente i risultati di questa teoria anche per quanto riguarda l'intensità e lo stato di polarizzazione delle diverse componenti, che si possono dedurre per mezzo del principio di corrispondenza e di quello di selezione.

Ci si può render conto anche in modo più intuitivo della ragione della scissione delle righe dell'idrogeno

prodotta dal campo elettrico, per mezzo del principio di corrispondenza, osservando che, in assenza di campo elettrico, l'ellisse Kepleriana descritta dall'elettrone dell'idrogeno, a prescindere dalla lenta rotazione relativistica, conserverebbe posizione invariabile nello spazio. Il campo elettrico ha per effetto di perturbare il moto Kepleriano e la perturbazione si può descrivere come un movimento dell'ellisse, abbastanza lento in confronto al periodo del moto Kepleriano, in cui il fuoco non occupato dal nucleo si muove descrivendo una ellisse armonica in un piano perpendicolare al campo elettrico. Sviluppando allora in serie di Fourier il moto dell'elettrone si trova che le frequenze delle componenti armoniche sono le frequenze di combinazione tra la frequenza fondamentale del moto Kepleriano e la frequenza della perturbazione ora descritta. A questa combinazione corrisponde appunto lo spezzamento in componenti delle righe dell'idrogeno.

Fig. 29.

La fig. 29 ci rappresenta le nove componenti in cui si spezza nel campo elettrico la riga H_γ. Le componenti segnate con p vibrano parallelamente e quelle s perpendicolarmente al campo. Le altre righe della serie di Balmer hanno decomposizioni ancora più complicate.

Capitolo VI.

Le molteplicità spettrali.

§ 1. **L'azione di schermo degli elettroni.** — Abbiamo più volte accennato alle difficoltà che si incontrano nello studio degli atomi complessi (cioè di quelli che contengono più di un elettrone). Tali difficoltà sono di duplice natura: in primo luogo non sono completamente note le leggi per il calcolo dei sistemi atomici e per questo si può forse sperare che la nuova meccanica quantistica le contenga in sè; in secondo luogo il problema dell'applicazione di tali leggi, sia che ci si serva delle condizioni di Sommerfeld o dei metodi della nuova meccanica è, dal lato matematico, estremamente complicato. In queste condizioni si è necessariamente costretti ad accontentarsi di risultati incompleti e qualitativi, quali si possono ottenere schematizzando molto le azioni esercitate dagli elettroni tra di loro. Noi ci serviremo inoltre, per avere una rappresentazione dell'atomo più facile ed intuitiva, del metodo di Sommerfeld che costituisce già di per sè una prima approssimazione ai metodi della meccanica quantistica, ed indicheremo nei vari casi le modificazioni che si debbono introdurre in esso per tener conto dei risultati della nuova meccanica.

Consideriamo dunque un atomo di numero atomico Z. La forza esercitata sull'elettrone luminoso sarà dovuta all'azione del nucleo e a quella degli altri $Z - 1$ elettroni. In una prima approssimazione si può schematizzare l'azione di questi ultimi sostituendoli con una distribuzione sferica continua di elettricità negativa cir-

costante al nucleo ed avente carica elettrica complessiva $(Z-1)e$. È noto che il campo elettrico dovuto ad una tale distribuzione in un punto P è eguale al campo prodotto da una unica carica concentrata nel centro O e di carica elettrica $-\alpha e$ eguale alla carica contenuta entro la sfera di centro O passante per P (α è dunque il numero degli elettroni contenuti in tale sfera). Il nostro elettrone si verrà dunque a trovare sotto l'azione del campo prodotto dalla carica Ze del nucleo e dalla carica $-\alpha e$: cioè complessivamente nel campo della carica

$$(Z-\alpha)e.$$

Il numero α si dice *numero di schermo*, perchè esso rappresenta l'azione riduttrice degli elettroni sul campo elettrico del nucleo. Il suo valore varia con la distanza r dell'elettrone che si considera dal nucleo; esso prende il suo valore massimo $Z-1$ quando tale distanza è abbastanza grande perchè l'elettrone venga a trovarsi del tutto esterno al resto dell'atomo, e va decrescendo fino a zero mentre l'elettrone si avvicina al nucleo penetrando nell'interno dell'atomo. La carica $(Z-\alpha)e$ si chiama carica efficace ed il numero $Z-\alpha$ numero atomico efficace.

Si pone cioè

$$Z_{\text{eff}}e=(Z-\alpha)e. \tag{1}$$

Il numero atomico efficace ha valore 1 per r molto grande, ed il suo valore va crescendo fino a Z mentre r decresce fino a zero. Per modo che se l'orbita del nostro elettrone è tutta esterna al resto dell'atomo, l'elettrone si troverà sempre sotto l'azione della carica efficace e, e sarà quindi nelle stesse condizioni dell'unico elettrone dell'idrogeno. Se invece l'orbita penetra nell'interno del resto dell'atomo la carica efficace è maggiore. Se in-

fine l'orbita decorre tutta nell'immediata vicinanza del nucleo la carica efficace è assai prossima alla carica nucleare Ze.

Circostanze simili a queste si hanno nel caso che invece di un atomo neutro si abbia uno ione. In questo caso il numero degli elettroni che agiscono su quello che si considera è $Z - 2$, per modo che il valore massimo del numero di schermo è $Z - 2$ e quindi la carica efficace che agisce sull'elettrone, quando esso si trova all'esterno del resto dell'atomo, è $2e$. Se l'atomo è ionizzato due volte tale carica è invece $3e$, etc...

Notiamo ancora che il sostituire l'azione perturbatrice degli elettroni con quella di una distribuzione sferica di elettricità negativa, appare a prima vista più arbitrario di quanto ciò forse non sia. Vedremo infatti che la nuova meccanica quantistica induce a ritenere che la carica elettrica di un elettrone debba ritenersi come una distribuzione di elettricità invece che come una carica concentrata in un punto e che, almeno in molti casi, tale elettricità è appunto distribuita con simmetria sferica attorno al nucleo.

Il primo problema che ci si presenta è dunque quello della determinazione degli stati stazionarii di un elettrone soggetto ad una forza centrale non Newtoniana, come quella che si può considerare agente sugli elettroni di un atomo quando si tenga conto della azione di schermo degli altri elettroni.

§ 2. **Moto centrale in un campo non Newtoniano.** — Supporremo dunque che il potenziale del campo elettrico in cui si muove l'elettrone sia una funzione $U(r)$ che per r molto grande prende la forma corrispondente alla carica efficace e, cioè

$$\frac{e}{r}$$

mentre per r più piccolo ha valore maggiore corrispondente alla maggiore carica efficace. Per r abbastanza grande potremo sviluppare il potenziale $U(r)$ in una serie secondo le potenze di $\frac{1}{r}$ e scrivere

$$U(r) = \frac{e}{r} + \frac{\eta}{r^2} + \dots \tag{2}$$

In una prima approssimazione conserveremo soltanto i due primi termini di questo sviluppo, ponendo

$$U(r) = \frac{e}{r} + \frac{\eta}{r^2}. \tag{3}$$

La forza elettrica derivante da questo potenziale è

$$E = -\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{e}{r^2} + \frac{2\eta}{r^3}$$

e tale forza esercita sull'elettrone una forza meccanica attrattiva di grandezza

$$eE = \frac{e^2}{r^2} + \frac{2\eta e}{r^3}.$$

Le equazioni del moto del punto sotto l'azione di questa forza sono analogamente alle (3), § 1, Cap. V,

$$m\ddot{x} = -\left(\frac{e^2}{r^2} + \frac{2\eta e}{r^3}\right)\frac{x}{r}; \quad m\ddot{y} = -\left(\frac{e^2}{r^2} + \frac{2\eta e}{r^3}\right)\frac{y}{r}. \tag{4}$$

L'integrazione di queste equazioni si può fare con procedimento quasi identico a quello seguito al § 1, Cap. V.

Si deduce intanto dalle (4) una equazione analoga alla (1), Cap. V; precisamente

$$mr^2\dot{\theta} = p \tag{5}$$

dove p è una costante.

Per mezzo di questa si trova come nel detto §

$$\ddot{x} = -\frac{p^2 \cos\theta}{m^2 r^2}\left\{\frac{d^2\frac{1}{r}}{d\theta^2} + \frac{1}{r}\right\}.$$

Sostituendo questa nella (4) si trova l'equazione analoga alla (γ), § 1, Cap. V,

$$\frac{d^2\frac{1}{r}}{d\theta^2} + \left(1 - \frac{2\eta em}{p^2}\right)\frac{1}{r} = \frac{me^2}{p^2}. \tag{6}$$

Per integrare questa equazione del secondo ordine lineare ed inomogenea in $\frac{1}{r}$ basta osservare che un suo integrale particolare è

$$\frac{1}{r} = \frac{me^2/p^2}{1 - \frac{2\eta em}{p^2}} = \frac{me^2}{p^2 - 2\eta em}$$

e l'integrale generale dell'equazione resa omogenea è

$$A \cos\gamma(\theta - \alpha)$$

dove A ed α sono costanti arbitrarie, e si è posto

$$\gamma^2 = 1 - \frac{2\eta em}{p^2}. \tag{7}$$

L'integrale generale può scriversi dunque, introducendo al posto di A una nuova costante arbitraria ε che corrisponde all'eccentricità e scegliendo l'asse polare in modo che la costante α si annulli

$$\frac{1}{r} = \frac{me^2}{p^2 - 2\eta em}\{1 + \varepsilon\cos\gamma\theta\}. \tag{8}$$

Se fosse $\gamma = 1$, questa sarebbe l'equazione di una ellisse riferita al suo fuoco. Essendo invece $\gamma < 1$, r è fun-

zione periodica di θ con periodo $2\pi/\gamma$, e la forma della traiettoria risulta quella rappresentata nella fig. 30. Il moto può descriversi come un moto Kepleriano in cui l'ellisse sia animata da una rotazione uniforme nel suo

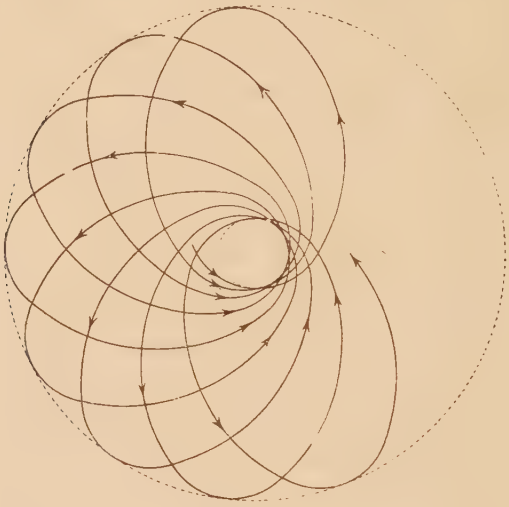

Fig. 30.

piano. Tale moto, per la forma della sua traiettoria, è detto *moto a rosetta* ed è cinematicamente analogo al moto che viene descritto dall'elettrone dell'idrogeno quando si tenga conto della perturbazione relativistica.

L'energia W di questo moto è la somma dell'energia cinetica

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2),$$

e dell'energia potenziale

$$-eU(r) = -\frac{e^2}{r} - \frac{\eta e}{r^2};$$

essa è dunque

$$W = -\frac{e^2}{r^2} - \frac{\eta e}{r^2} + \frac{1}{2} m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2).$$

Il suo valore può calcolarsi in modo analogo a quello seguito al § 1, Cap. V, e si trova senza difficoltà, ricordando (7)

$$(9) \qquad W = -\frac{me^4}{2(p^2 - 2\eta em)}(1 - \varepsilon^2) = -\frac{me^4(1 - \varepsilon^2)}{2p^2\gamma^2}.$$

Dobbiamo ora applicare a questo sistema le condizioni di Sommerfeld per la determinazione dei suoi stati stazionari. Per fare questo procediamo come al § 7, del Cap. V. I momenti coniugati alle coordinate r e θ risultano al solito

$$p_r = m\dot{r}, \quad p = mr^2\dot{\theta}.$$

Il secondo di questi è costante e si ha quindi dalla (17), Cap. V,

$$\oint p d\theta = p\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi p = kh \qquad (k = \text{numero intero})$$

cioè

$$(10) \qquad p = \frac{h}{2\pi} k.$$

L'intero k si dice al solito quanto azimutale.

La condizione di Sommerfeld relativa alla coordinata r ci dà invece, indicando con l un altro numero intero, detto quanto radiale,

$$lh = \oint p_r dr = m\oint \dot{r} dr;$$

si trova poi, con procedimento analogo a quello seguito

per dedurre la (4), Cap. V,

$$\oint \dot{r} dr = \frac{p}{m} \oint \frac{1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\theta}\right)^2 d\theta = \frac{p}{m} \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} r^2 \left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\theta}\right)^2 d\theta =$$

$$= \frac{\varepsilon^2 p \gamma^2}{m} \int_0^{\frac{2\pi}{\gamma}} \frac{\sin^2 \gamma\theta}{(1 + \varepsilon \cos \gamma\theta)^2} d\theta = \frac{2\pi p \gamma}{m} \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}\right);$$

abbiamo dunque

$$lh = 2\pi p \gamma \left(-1 + \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}\right);$$

di qui si deduce subito, per mezzo di (10)

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{(l + k\gamma)^2}.$$

Sostituendo questa espressione e la (10), in (9), e ricordando la (9), Cap. V, troviamo i livelli energetici del nostro sistema dati da

$$W_{l,k} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 (l + k\gamma)^2}. \tag{11}$$

Introduciamo anche in questo caso il numero quantico totale

$$n = l + k; \tag{12}$$

per mezzo di questo la (11) si scrive, eliminando l

$$W_{n,k} = -\frac{Rh}{(n - \alpha_k)^2} \tag{13}$$

dove si è posto per brevità (7) (10)

$$\alpha_k = k(1 - \gamma) = k \left[1 - \sqrt{1 - \frac{2\eta e m}{p^2}}\right] = k \left[1 - \sqrt{1 - \frac{8\pi^2 \eta e m}{k^2 h^2}}\right]. \tag{14}$$

È interessante confrontare l'espressione (13) dei livelli energetici del nostro elettrone con quella (7), Cap. V, dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno. Le due espressioni differiscono soltanto per il termine α_k che figura nel denominatore di (13) e che naturalmente si annulla per $\tau_1=0$, come risulta effettivamente da (14).

Si osservi in particolare che i numeratori delle due espressioni sono formati allo stesso modo per mezzo del numero di Rydberg. Una differenza caratteristica tra i

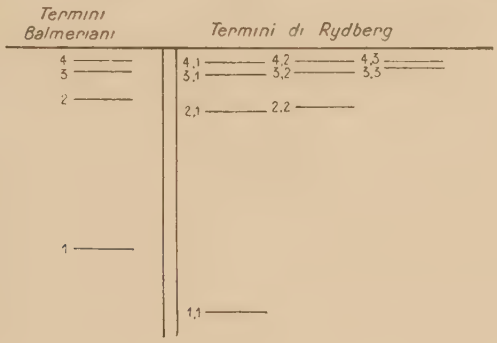

Fig. 31.

livelli (13) e quelli (7), Cap. V, dell'idrogeno consiste nel fatto che mentre nel caso dell'idrogeno, come si è osservato al § 7, Cap. V, quando si trascuri la perturbazione relativistica il livello di quanto totale n è costituito da n livelli coincidenti che corrispondono agli n valori 1, 2,..., n che può prendere il quanto azimutale k, nel caso della (13) invece questi n livelli risultano completamente distinti tra di loro. La fig. 31 permette un confronto tra i livelli energetici Balmeriani e quelli della formula (13) (detta formula di Rydberg). I numeri scritti accanto ai tratti orizzontali rappresentano nel caso dei termini Balmeriani il quanto totale e, nel caso dei termini di Rydberg, il quanto totale e quello azimu-

tale. Il valore di ciascun livello energetico è dato dalla distanza del tratto orizzontale dalla retta segnata 0 che rappresenta il livello energetico 0. Si noti in particolare che mentre i termini Balmeriani sono costituiti da una sola successione di termini, quelli di Rydberg sono infinite successioni, poichè per ogni valore di k se ne ha una.

§ 3. **Le serie di termini spettrali.** — L'esperienza conferma in buona parte i risultati del § precedente. Si trova in realtà che generalmente i livelli energetici dello spettro di un atomo sono costituiti da parecchie successioni rappresentabili in prima approssimazione per mezzo della (13). I termini spettroscopici ad essi corrispondenti possono rappresentarsi con la formula di Rydberg

$$\tau_{n,k} = \frac{R}{(n \quad \alpha_k)^2} \tag{15}$$

o anche con la formula più approssimata di Ritz

$$\tau_{nk} = \frac{R}{\left(n - \alpha_k - \frac{\beta_k}{n^2}\right)^2}, \tag{16}$$

dove α_k e β_k sono costanti caratteristiche delle diverse successioni di termini. Il termine $\tau_{n,k}$, di quanto totale n e quanto azimutale k si indica spesso col simbolo

$$\tau_{n,k} = n_k . \tag{17}$$

La costante α_k della (15), che esprime di quanto i termini n_k differiscono dai termini Balmeriani corrispondenti, si dice correzione di Rydberg. Essa per solito ha valore tanto minore quanto maggiore è k. Questo fatto, che risulta anche da (14), può facilmente interpretarsi qualitativamente osservando che, a parità di n, le or-

bite che hanno k piccolo hanno grande eccentricità e penetrano quindi nel resto atomico fino a breve distanza dal nucleo. Ora è appunto in questa regione che si hanno le maggiori divergenze tra il campo elettrico del resto e quello di una sola carica e concentrata nel nucleo. È quindi naturale che le divergenze tra questi termini e i termini Balmeriani siano anche maggiori.

Si suole a questo proposito distinguere le orbite elettroniche in orbite penetranti e non penetranti, secondo che esse penetrano oppure no nel resto atomico. Le orbite penetranti sono naturalmente quelle che hanno le maggiori correzioni di Rydberg.

Una notazione frequentemente usata nella pratica spettroscopica per indicare i vari termini è la seguente. I termini di quanti azimutali 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... si indicano risp. con le lettere [1] s, p, d, f, f', f''...; alla lettera che indica il quanto azimutale si suole far precedere un numero che indica il quanto totale del termine. Così p. e. la scrittura $7d$ indica il termine 7_3, di quanto totale 7 e quanto azimutale 3.

Si osservi ancora che, dal principio di selezione, risulta che sono possibili soltanto quei salti quantici per i quali il quanto azimutale varia di ± 1. Troviamo dunque che i termini s possono combinarsi solo coi termini p, i termini p possono combinarsi coi termini s e d, i termini d coi termini p ed f, etc.

§ 4. **Spettri d'arco e di scintilla.** Circostanze assai simili a quelle osservate per gli spettri degli atomi neutri, si riscontrano nello studio degli spettri degli ioni. La differenza principale tra i due casi è la seguente: Abbiamo visto che quando l'elettrone luminoso

[1] Queste lettere sono le iniziali delle denominazioni usate dai vecchi spettroscopisti per indicare le diverse serie spettrali degli atomi.

è piuttosto lontano dal resto atomico il campo elettrico che si esercita su di questo è uguale alla somma algebrica delle cariche del resto. Nel caso che l'atomo sia neutro tale carica è dunque e, nel caso di un atomo ionizzato una volta; $2e$, nel caso di un atomo ionizzato due volte; $3e$, etc...

L'espressione dei livelli energici sarà perciò analoga nel caso degli ioni all'espressione (12), Cap. V, dei livelli energetici di un sistema costituito da un nucleo di numero atomico $Z = 2, 3, \ldots$ e sarà dedotta da questa allo stesso modo con cui l'espressione (15) è dedotta da quella dei termini Balmeriani. Si avrà perciò per gli atomi ionizzati una volta la seguente formula per i termini

$$n_k = \frac{4R}{(n - \alpha_k)^2}, \tag{18}$$

per quelli ionizzati due volte

$$n_k = \frac{9R}{(n - \alpha_k)^2} \tag{19}$$

e così di seguito.

Questi risultati corrispondono bene a quanto si trova sperimentalmente. A questo proposito si può osservare che per produrre l'emissione di un gas o vapore si può, come è noto, ricorrere a svariati metodi, di cui il più frequente è quello di far traversare il vapore da una scarica elettrica. Questa può prendere la forma di arco elettrico oppure di scintilla e i due tipi sono sostanzialmente distinti dalla differenza del potenziale tra gli elettrodi, che nel caso dell'arco è generalmente di qualche decina di volt, mentre per la scintilla può raggiungerne parecchie migliaia. In conseguenza di questo accade che la ionizzazione degli atomi traversati dalla scarica è per solito assai maggiore nella scintilla che nell'arco e quindi negli spettri d'arco sono più intense

le righe emesse dagli atomi neutri e rappresentabili per mezzo di termini del tipo (15), mentre nella scintilla prevalgono le righe emesse dagli ioni, rappresentabili per mezzo di termini dei tipi (18) o (19).

Per questa ragione si è introdotta la convenzione di indicare col nome di spettri d'arco e di scintilla risp. quelli emessi dagli atomi neutri e da quelli ionizzati; e ciò benchè spesso si osservino nell'arco delle righe di scintilla e viceversa.

Si osservi ancora che l'atomo neutro di numero atomico Z e l'atomo di numero $Z+1$ ionizzato una volta sono due sistemi abbastanza simili tra di loro, in quanto hanno lo stesso numero di elettroni e differiscono soltanto per la loro carica nucleare. A questa analogia nella loro struttura corrisponde una notevole analogia negli spettri da essi emessi. Si trova per esempio che lo spettro del calcio ionizzato Ca^+ è assai simile a quello del sodio neutro, e che quello del sodio ionizzato è simile a quello del Ne. Allo stesso modo si giustifica l'analogia tra lo spettro di un atomo neutro di numero Z e quello dell'atomo di numero $Z+2$ ionizzato due volte. P. e. lo spettro del Ca^{++} ha struttura somigliante a quello del Neon. Il complesso di questi fatti costituisce la *legge di spostamento spettroscopico.*

§ 5. **Spettri dei metalli alcalini.** - Abbiamo visto nei §§ precedenti come il fatto che l'elettrone luminoso si muove in un campo di forza centrale non Newtoniano ha per effetto che i livelli energetici aventi lo stesso quanto totale n e differente quanto azimutale k hanno valore diverso, ciò che ha per conseguenza che, a differenza del caso dell'idrogeno, esistono n livelli distinti che hanno lo stesso quanto totale.

Si osserva in realtà che la molteplicità dei livelli energetici di un atomo è per solito assai maggiore di quanto corrisponde a questo schema; ciò è dovuto alle

differenti possibilità di orientazione dei momenti magnetici degli elettroni rispetto ai piani delle orbite elettroniche e tra di loro, ed in alcuni casi anche alle differenti orientazioni che possono prendere tra di loro le orbite dei diversi elettroni.

Il caso più semplice è quello dei metalli alcalini, cioè degli elementi *Li, Na, K, Rb, Cs*. Questi metalli seguono nel sistema periodico un gas nobile, precisamente i gas *He, Ne, A, Cr, X*. Se quindi si considera il resto di un atomo di metallo alcalino, questo conterrà lo stesso numero di elettroni ed avrà struttura assai simile al gas nobile che precede l'alcalino nel sistema periodico. Ora è noto che i gas nobili sono caratterizzati chimicamente da una grandissima stabilità; noi vedremo nel seguito che alla stabilità chimica corrisponde in genere una disposizione particolarmente simmetrica e compatta degli elettroni atomici. Vedremo anzi che dalla meccanica quantistica risulta che ai gas nobili si può addirittura attribuire una simmetria sferica, ciò che è in parte confermato dalla circostanza che i gas nobili sono diamagnetici e non hanno quindi un momento magnetico atomico.

Corrispondentemente a questa struttura dei gas nobili, dobbiamo pensare che tutti gli elettroni di un metallo alcalino, ad eccezione di uno, siano riuniti in una configurazione compatta e simmetrica simile a quella di un gas nobile e che vi sia poi un elettrone, l'elettrone di valenza, al di fuori di questa configurazione e legato perciò in modo assai meno stabile degli altri. Questa struttura è confermata dalla tendenza dei metalli alcalini a formare ioni positivi monovalenti, a perdere cioè l'elettrone poco stabile.

L'elettrone di valenza dei metalli alcalini viene dunque a trovarsi esattamente in un campo di forza centrale, non Newtoniano. Se quindi si trascura, come ab-

biamo fatto fino ad ora, la correzione dovuta al momento elettronico, si trova che ad ogni quanto totale n corrispondono n livelli energetici i cui quanti azimutali, secondo la teoria di Bohr-Sommerfeld, hanno i valori, 1, 2, ..., n. *Se invece di questa teoria si applica la meccanica ondulatoria, si viene a trovare che anche per questo caso come per quello dell'idrogeno il quanto azimutale k prende invece i valori*

$$k = 0,\ 1,\ 2, \ldots n - 1.$$

Vogliamo ora renderci conto dell'effetto dell'elettrone rotante. Osserviamo perciò che quando l'elettrone descrive la sua orbita nel campo elettrico E del resto atomico, esso viene a trovarsi in un campo magnetico apparente dato dalla (52), Cap. V. Siccome la direzione di questo campo è costante, essendo perpendicolare al piano dell'orbita, l'elettrone potrà prendere rispetto ad esso soltanto le due orientazioni parallela ed antiparallela. Se con H indichiamo il valore medio del campo magnetico apparente in cui viene a trovarsi l'elettrone, la sua energia magnetica prenderà, corrispondentemente alle due orientazioni, i valori (55), Cap. V,

$$W_1 = \frac{eH}{4\pi mc}, \quad W_2 = -\frac{eH}{4\pi mc}.$$

Facendo i calcoli in base alle formule del moto Kepleriano e trascurando per un momento il fatto che il campo in cui si muove l'elettrone non è Newtoniano si trova con un calcolo che qui non riportiamo

$$W_1 = \frac{8\pi^4 mZ^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k^2}, \quad W_2 = -\frac{8\pi^4 mZ^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k^2}.$$

Tuttavia in questo calcolo non si tien conto di una correzione, dovuta alla cinematica relativistica, che ri-

duce il valore precedente alla sua metà; si trova dunque

$$(20) \qquad W_1 = \frac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k^2}, \quad W_2 = -\frac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k^2}.$$

Infine risulta dalla meccanica quantistica che alla formula precedente deve applicarsi una ulteriore modificazione. Si trovano precisamente per W_1 e W_2 i due valori.

$$(21) \qquad \begin{cases} W_1 = \dfrac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 (k+1)\left(k+\frac{1}{2}\right)} \\ W_2 = -\dfrac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k\left(k+\frac{1}{2}\right)} \end{cases}$$

Si osservi che, conformemente al fatto più volte osservato che, per grandi numeri quantici, la meccanica quantistica conduce agli stessi risultati del metodo di Bohr-Sommerfeld, le espressioni precedenti, al limite per k grande, coincidono con le espressioni (20).

Se ora indichiamo con W_{kn} il valore dell'energia di un termine ottenuto trascurando la correzione dovuta all'elettrone rotante, troviamo che questo termine, per effetto di tale correzione, si spezza in due aventi le energie

$$(22) \qquad W_{nk} + W_1 = W_{nk} + \frac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 (k+1)\left(k+\frac{1}{2}\right)}$$

$$(23) \qquad W_{nk} + W_2 = W_{nk} - \frac{4\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k\left(k+\frac{1}{2}\right)}.$$

Si osservi però che ciò vale solo per i termini per cui $k > 0$. Per i termini con $k = 0$ si ha infatti $W_2 = \infty$ e quindi da essi si trova solo il termine (22).

Si trova dunque che nei metalli alcalini i termini s (con $k = 0$) sono semplici; invece tutti gli altri termini $p, d, f...$ sono doppi, o, come si dice, sono dei doppietti.

L'esperienza conferma assai bene queste previsioni. La fig. 32 rappresenta lo schema empirico dei livelli energetici del sodio. (La separazione dei doppietti è stata nella figura alquanto esagerata per renderla visibile).

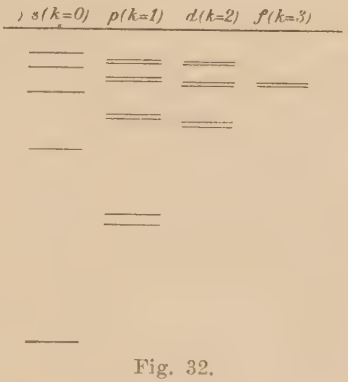

Fig. 32.

Da tale schema si riconosce appunto che la successione dei termini s è formata di livelli semplici, mentre quelle dei termini $p, d, ...$ sono costituite da livelli doppi.

Si chiama separazione di un doppietto la differenza tra le frequenze dei due termini che lo costituiscono. La differenza tra i due livelli energetici risulta da (22) e (23):

$$\Delta W = \frac{8\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^4 n^3 k(k+1)} \tag{24}$$

da cui si deduce subito la differenza di frequenza:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W}{h} = \frac{8\pi^4 m Z^4 e^8}{c^2 h^5 n^3 k(k+1)}. \tag{25}$$

La formula precedente è stata dedotta per il caso che il campo in cui si muove l'elettrone sia un campo Newtoniano. Nel caso dei metalli alcalini, in cui questa ipotesi non è esatta bisogna porre al posto di Z un opportuno valore medio del numero atomico efficace preso lungo l'orbita dell'elettrone di valenza. Tale valore è

tanto più grande quanto maggiore è il numero atomico del metallo alcalino, e, nello stesso metallo, quanto più piccolo è k, poichè le orbite con k piccolo, avendo una forte eccentricità, penetrano profondamente entro il resto atomico, dove la azione di schermo degli elettroni è più piccola. Risulta poi da (25) che la separazione, essendo inversamente proporzionale al cubo del quanto totale n decresce rapidamente col crescere di n. Queste osservazioni ci rendono conto dei seguenti fatti che si osservano sperimentalmente:

a) la separazione dei doppietti corrispondenti dei metalli alcalini cresce rapidamente, col numero atomico di questi. Se p. e. ci si riferisce al primo termine della successione p, si trova che la sua separazione per il *Li, Na, K, Rb, Cs* ha risp. i valori (espressi in numeri di onda) 0, 34; 17; 58; 238; 554;

b) a parità di numero quantico totale la separazione dei doppietti decresce rapidamente passando dai termini p, ai d, agli f, etc.;

c) in ogni successione di termini la separazione decresce rapidamente col numero d'ordine dei termini; così p. e. per i primi termini nella successione dei termini p del sodio, la separazione è di 17; 4, 5; 3, 5; 1, 0.

Aggiungiamo che, sulle basi esposte, si può fare una teoria quantitativa della separazione dei termini che rende assai bene conto dei risultati dell'esperienza.

§ 6. **Struttura fina dell'idrogeno.** - Prima di abbandonare questo argomento vogliamo ritornare brevemente sopra quello della struttura fina dell'idrogeno, per mostrare che lo spettro di questo elemento ha struttura in tutto analoga a quello di un metallo alcalino.

Consideriamo perciò il termine di quanto totale n. Se non si tiene conto nè della perturbazione relativastica nè di quella dovuta al momento proprio elettro-

nico, questo termine sarebbe unico. (Nella fig. 33 è illustrato il caso $n=3$). La correzione relativistica ha l'effetto di spezzare questo termine in n termini le cui energie sono date da (12), Cap. V, e per cui k prende i valori 0, 1, 2, ... , $n-1$. (Nel caso della figura si hanno dunque tre livelli con $k=0, 1, 2$).

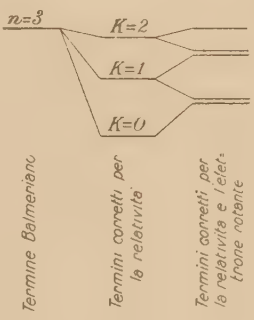

Fig. 33.

Infine la correzione dovuta all'elettrone rotante ha l'effetto di spezzare ciascuno di questi livelli in due altri, conformemente (22) (23) e ciò ad eccezione del livello per cui $k=0$ che viene semplicemente spostato, per modo che si vengono ad ottenere $2n-1$ livelli; questi però non sono tutti distinti; infatti sostituendo in (22) e (23) l'espressione (12), Cap. V, di W_{nk} si riconosce immediatamente che di questi $2n-1$ livelli soltanto n restano distinti, poichè i livelli energetici dedotti da W_{nk} per mezzo di (22) e da $W_{n,k+1}$ per mezzo di (23) coincidono. (Questa circostanza è visibile nella fig. 33 ove però, per maggior chiarezza, le coppie di livelli coincidenti sono state segnate con due tratti leggermente discosti tra di loro).

Si osservi anche che il valore comune di questi due livelli è uguale al livello $W_{n,k+1}$ della (12), Cap. V, che è dedotta dalla teoria di Bohr-Sommerfeld invece che dalla meccanica quantistica. Troviamo in ultima analisi che i livelli ottenuti con la teoria di Sommerfeld, senza tener conto dell'elettrone rotante, coincidono con quelli ottenuti per mezzo della meccanica quantistica e dell'elettrone rotante. Tale coincidenza, che deve ritenersi casuale, spiega come sia accaduto che la teoria di Bohr-Sommerfeld abbia condotto ad una spiegazione apparentemente soddisfacentissima della struttura fina. A

questo proposito si può tuttavia notare che le due teorie, pur portando gli stessi valori dei termini, dànno valori differenti per le intensità delle diverse componenti delle righe dell'idrogeno ed i valori sperimentali sono in accordo coi risultati della teoria qui esposta invece che con quelli della teoria di Bohr-Sommerfeld.

Da quanto si è detto risulta dunque la strettissima analogia dello spettro dell'idrogeno con quello dei metalli alcalini. Le differenze sono sostanzialmente le seguenti. La separazione dei livelli energetici di differente quanto azimutale è, nei metalli alcalini, dovuta, oltre che alla correzione relativistica, anche al fatto che il campo elettrico in cui si muove l'elettrone di valenza di questi atomi non è Newtoniano: anzi questa seconda causa è assai preponderante rispetto alla prima, così che tale separazione ha per gli alcalini dei valori assai considerevoli.

Anche la separazione dei due livelli in cui si spezza per effetto del momento elettronico ogni livello n_k è assai più grande che per il caso dell'idrogeno poichè essa, come risulta da (25), cresce rapidamente col numero atomico efficace.

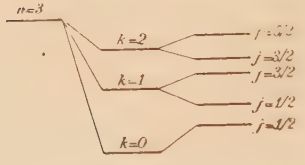

Fig. 34.

Un'altra differenza di carattere qualitativo, consiste nel fatto che mentre per il caso dell'idrogeno alcuni dei livelli energetici coincidono (v. fig. 33) per modo che essi, invece di $2n-1$ si riducono a solo n distinti, nel caso degli alcalini per ogni numero quantico totale si hanno invece i $2n-1$ livelli tutti separati tra di loro.

Queste circostanze sono riassunte, al solito per i livelli di quanto totale $n=3$, nella figura 34 che è disegnata, analogamente alla fig. 33, per un metallo alcalino invece che per l'idrogeno.

§ 7. **Il quanto interno.** – Per indicare completamente un termine di un metallo alcalino non basta indicare i suoi quanti totale e azimutale n, k, poichè abbiamo visto che per effetto del momento elettronico il termine n_k si spezza in due termini distinti. Il modo più opportuno di distinguere tra questi due consiste nel dare, oltre ad n e k, anche un terzo numero quantico j, detto quanto interno che, moltiplicato per $h/2\alpha$, rappresenta il valore del momento meccanico totale dell'atomo, cioè la grandezza della somma vettoriale del momento dell'orbita e del momento meccanico proprio dell'elettrone.

Osserviamo che il momento dell'orbita elettronica ha grandezza

$$k\frac{h}{2\pi}.$$

Il momento proprio elettronico ha invece la grandezza

$$\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}.$$

Siccome poi questi due vettori si orientano solo parallelamente oppure antiparallelamente avremo che la quantità di moto areale complessiva dell'atomo sarà

$$j\frac{h}{2\pi}=\left(k\pm\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}$$

da cui si deduce

$$j=k\pm\frac{1}{2}. \tag{26}$$

Si suole spesso misurare le quantità di moto areali atomiche prendendo come unità $\frac{h}{2\pi}$. In questo senso si dice spesso che la quantità moto areale di un atomo è j, oppure che quella dell'elettrone rotante è $\frac{1}{2}$, o che quella di un'orbita elettronica è k; noi ci serviremo nel seguito di simili locuzioni.

Da (26) risulta che ad ogni valore di k corrispondono due valori di j che distinguono i due termini che derivano, per effetto delle due possibili orientazioni dell'elettrone rotante, dal termine che ha il detto valore di k. Ciò ad eccezione dei termini s per cui $k = 0$. Per essi risulta infatti da (26) $j = \mp 1/2$; siccome j rappresenta una grandezza essenzialmente positiva resta possibile soltanto l'alternativa

$$j = \frac{1}{2}. \tag{26'}$$

A ciò corrisponde il fatto più volte osservato che nei metalli alcalini i termini s sono semplici mentre tutti gli altri termini sono invece doppi. Nella fig. 34 sono indicati per i vari termini i valori di j. L'importanza del numero quantico interno j consiste in gran parte nella seguente regola che può dedursi dal principio di selezione e sulla quale torneremo in seguito.

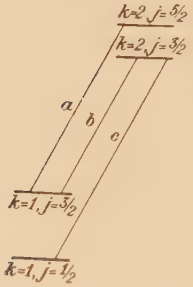

Fig. 35.

Sono possibili in un atomo soltanto i salti quantici tra livelli energetici in cui il quanto interno j varia di ± 1 oppure di 0.

Per mostrare l'applicazione di questa regola di selezione consideriamo p. e. (fig. 35) le combinazioni possibili tra un termine p e un termine d.

Siccome questi termini sono entrambi doppi vi sarebbero, a priori, quattro combinazioni possibili. Il principio di selezione esclude una di queste possibilità. Infatti i termini p e d hanno quanto azimutale 1 e 2 e quindi i quanti interni dei due termini p sono $1 \pm \frac{1}{2}$, cioè $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$; e quelli dei due termini d sono $2 \pm \frac{1}{2}$, cioè

$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$. Conformemente alla regola di selezione per j è dunque proibita la combinazione tra il termine p avente $j = \frac{1}{2}$ e quello d avente $j = \frac{5}{2}$ poichè in tale salto quantico j varierebbe di 2. Queste circostanze sono rappresentate nella fig. 35 in cui i salti quantici possibili sono indicati con i tre tratti rettilinei (a, b, c) che congiungono i due livelli.

Nella pratica spettroscopica si suole spesso distinguere i due termini di un doppietto con gli indici 1 e 2, con la convenzione di indicare con l'indice 2 il livello più profondo. Così p. e. il termine $3p_2$ significa il termine di quanto totale $n = 3$, quanto azimutale $k = 1$ e quanto interno $j = \frac{1}{2}$.

Siamo ora in grado di descrivere le principali serie dello spettro di un metallo alcalino. Cominciamo perciò dal ricercare le sue righe d'assorbimento. Abbiamo detto al § 6, Cap. IV, che le righe d'assorbimento sono normalmente quelle che partono dal livello di minima energia. Nel caso degli alcalini il livello di minima energia (Cfr. fig. 32) è un livello s che indicheremo con $1s$ (vedremo in seguito che il quanto totale di questo livello in realtà non è 1).

Per la regola di selezione secondo cui il quanto k può variare in un salto quantico soltanto di ± 1, risulta che un termine s può combinarsi solo coi termini p. Troviamo dunque una serie di righe di assorbimento.

Le sue righe sono doppie, poichè i livelli p sono doppi; esse possono rappresentarsi con le scritture

$$1s - mp_1\,; \quad 1s - mp_2 \qquad (m = 2, 3, 4, \ldots).$$

Questa serie si dice *serie principale*. Nel caso del sodio la prima riga doppia di questa serie, $1s - 2p_2$ ed

$1s - 2p_1$ forma la nota coppia di righe gialle D_2 e D_1 di lunghezza d'onda 5890 e 5896 A.

Oltre a questa serie d'assorbimento abbiamo nello spettro dei metalli alcalini numerose altre serie di righe *non* d'assorbimento. Le più importanti tra queste sono quelle che hanno il termine $2p$ come uno degli estremi. Siccome un termine p può combinarsi solo con termini s oppure d, abbiamo soltanto due di tali serie:

La serie sottile (o II^a accessoria) costituita da righe doppie le cui frequenze si rappresentano con la formula

$$2p_1 - ms, \quad 2p_2 - ms \qquad (m = 2, 3, 4, ...)$$

e la serie diffusa (o I^a accessoria) costituita da righe triple rappresentabili con la formula

$$2p_1 - md_1, \quad 2p_1 - md_2, \quad 2p_2 - md_2 \qquad (m = 3, 4, 5, ...)$$

Le combinazioni $2p_2$—md_1 sono, come si è visto, escluse dalla regola di selezione per i quanti interni. I nomi di queste due serie di righe derivano dal fatto che le righe della II^a accessoria sono per solito assai più sottili di quelle della I^a accessoria. Un'altra serie di righe detta serie di Bergman o serie fondamentale è costituita dalle combinazioni

$$3d - mf.$$

Il nome di fondamentale dato a questa serie, deriva dal fatto che i termini f, avendo quanto azimutale piuttosto elevato, hanno una piccola correzione di Rydberg e sono perciò prossimi ai termini Balmeriani. Gli antichi spettroscopisti credevano che questa circostanza fosse molto importante e chiamarono perciò fondamentale questa serie.

§ 8. **I pesi degli stati quantici.** Supponiamo ora di porre un atomo di numero quantico interno j in un debole campo magnetico ed indichiamo con m la proie-

zione di j sopra la direzione del campo; m rappresenterà dunque la componente della quantità di moto dell'atomo nella direzione H misurata al solito con l'unità $\frac{h}{2\pi}$.

I valori estremi che può prendere m corrispondono alle orientazioni di j parallela ed antiparallela al campo e sono dunque $\pm j$. Si trova anche per questo caso, come già si è visto per quello delle orbite Kepleriane (§ 15, Cap. V) e per quello dell'elettrone rotante (§ 17, Cap. V) che l'asse dell'atomo si orienta rispetto al campo H, per modo che la proiezione m di j può prendere soltanto una successione di valori discreti differenti tra di loro di 1 compresa entro gli estremi $\pm j$. Precisamente i valori che m può prendere sono

$$m = j,\ j-1,\ j-2, \ldots, -j+2, -j+1, -j. \tag{27}$$

Il numero dei valori che m può prendere risulta perciò dato da

$$p_j = 2j + 1. \tag{28}$$

Se per es. fosse $j = \frac{5}{2}$, m potrebbe prendere i 6 valori

$$\frac{5}{2},\ \frac{3}{2},\ \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2},\ -\frac{3}{2},\ -\frac{5}{2}.$$

Da quanto si è detto segue anche che l'angolo θ formato tra j e la direzione del campo può prendere solo dei valori discreti, dati da

$$\cos\theta = \frac{m}{j}. \tag{29}$$

A queste $2j + 1$ orientazioni diverse che l'atomo può prendere in un campo esterno corrispondono differenti energie magnetiche, per modo che possiamo concludere che il livello energetico considerato viene a spezzarsi

per effetto del campo magnetico in $2j + 1$ livelli. Questo fatto si estrinseca spettroscopicamente come effetto Zeeman.

Noi rimandiamo al seguito lo studio dell'effetto Zeeman dei metalli alcalini, e ci contentiamo per ora di osservare che da quanto si è detto risulta che ogni loro livello energetico è costituito in realtà da $2j + 1$ livelli energetici che in condizioni normali coincidono e che si separano quando si ponga l'atomo in un campo magnetico. Per questa ragione il numero $P_j = 2j + 1$ si dice peso dello stato quantico di quanto interno j. Osserviamo anche che per individuare completamente una orbita elettronica occorre dunque dare 4 numeri quantici.

1) Il numero quantico totale n che può prendere tutti i valori interi 1, 2, 3...

2) Il quanto azimutale k che può prendere i valori interi 0, 1, 2, ..., $n - 1$.

3) Il quanto interno j che prende i due valori $k \pm \frac{1}{2}$ nel caso che sia $k \neq 0$, oppure il solo valore $\frac{1}{2}$ se è $k = 0$.

4) Il quanto magnetico m che prende i $2j + 1$ valori $\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \ldots, \pm j$.

È interessante per il seguito calcolare quanti sono i livelli energetici che hanno un dato quanto totale n e un dato quanto azimutale k. Osserviamo perciò che, fissato k, j può prendere i due valori $j_1 = k + \frac{1}{2}$ e $j_2 = k - \frac{1}{2}$. Al primo di questi due valori corrispondono $2j_1 + 1$ livelli coincidenti ed al secondo $2j_2 + 1$, cioè in totale

$$2j_1 + 1 + 2j_2 + 1 = 2\left(k + \frac{1}{2}\right) + 1 + 2\left(k - \frac{1}{2}\right) + 1 = 4k + 2.$$

Il numero

$$P_k = 4k + 2 \tag{30}$$

rappresenta dunque il numero delle orbite n_k.

Se con P_n indichiamo il numero delle orbite differenti che hanno lo stesso quanto totale n si trova, corrispondentemente agli n valori 0, 1, 2, ..., n-1 che può prendere il quanto k

$$P_n = (4 \cdot 0 + 2) + (4 \cdot 1 + 2) + \ldots + 4(n - 1 + 2)$$
$$= 4(0 + 1 + 2 + \ldots + n - 1) + 2n$$

ed effettuando la somma si trova infine

$$P_n = 2n^2. \tag{31}$$

Si può far vedere del resto come alle espressioni (30) e (31) si può giungere anche pensando di porre l'orbita in un campo magnetico H molto forte invece che, come si è fatto precedentemente, molto debole. Si osservi infatti che allora l'elettrone verrà a trovarsi nel campo esterno H e nel campo apparente dato dalla (52) Cap. V. Supponiamo che il primo sia tanto intenso che, rispetto ad esso, sia trascurabile il secondo. L'elettrone si orienterà allora rispetto ad esso indipendentemente dall'orientazione dell'orbita nelle sue solite orientazioni parallela ed antiparallela. Per la stessa ragione anche l'orbita si orienterà rispetto al forte campo esterno indipendentemente dall'orientazione dell'elettrone in modo che la proiezione del suo momento meccanico $_k$ sulla direzione del campo sia un numero intero (Cfr. § 15, Cap. V), abbia cioè uno dei $2k + 1$ valori

$$-k, \; -k + 1, \ldots, \; k - 2, \; k - 1, \; k.$$

Combinando queste $2k + 1$ possibilità di orientazione dell'orbita con le 2 dell'asse dell'elettrone si trovano complessivamente

$$2(2k + 1) = 4k + 2$$

possibilità di orientazione per un elettrone di quanto

azimutale k, conformemente alla (30). Dalla (30) poi si può dedurre (31) con lo stesso procedimento seguito precedentemente.

§ 9. **Il principio di esclusione e la formazione degli anelli elettronici.** — Il computo ora effettuato del numero delle orientazioni possibili per un elettrone di dati numeri quantici ha una grande utilità per la sua applicazione ad un importante principio scoperto da Pauli e denominato principio di esclusione.

Tale principio può enunciarsi come segue.

Consideriamo un atomo che contenga più di un elettrone; il moto di ciascuno di questi sarà completamente definito quando se ne conoscono i quattro numeri quantici n, k, j, m. Ora si trova che, *fissati i valori di questi numeri, può esistere nell'atomo al più un solo elettrone che li abbia come numeri quantici*; o, in altre parole, una quaterna di numeri quantici n, k, j, m fissa nell'atomo un posto che non può essere occupato da più di un elettrone.

Di questo principio che è, come in parte vedremo, basato sopra un largo numero di fatti sperimentali, manca fino ad oggi una giustificazione teorica completa; non appare infatti possibile dedurlo in alcun modo dalle condizioni di Sommerfeld; ed anche per mezzo della nuova meccanica si è potuto finora dimostrare soltanto che se un sistema soddisfa inizialmente al principio di Pauli, esso non può in alcun modo trasformarsi in un sistema che non gli soddisfi; senza che si conosca però la ragione per cui inizialmente tale principio deve valere.

Senza ulteriormente preoccuparci delle ragioni teoriche del principio di esclusione, passiamo senz'altro a mostrarne alcune applicazioni.

Cominciamo con l'osservare che abbiamo visto (31) che esistono soltanto $2n^2$ orbite differenti che hanno il quanto totale n. Conformemente al principio di esclusione dovremo dunque concludere che in un atomo possono esistere al massimo $2n^2$ elettroni di quanto totale n.

Il complesso degli elettroni di un atomo che hanno un dato quanto totale n si chiama gruppo (oppure strato od anello) n. Si può dunque dire che il gruppo n di un atomo contiene al massimo $2n^2$ elettroni. Frequentemente gli strati elettronici vengono indicati per mezzo di lettere; così gli strati per cui $n=1, 2, 3, 4, 5,...$ si chiamano anche strati $K, L, M, N, O...$

Nello stato fondamentale dell'atomo gli elettroni cercheranno di occupare gli stati più stabili, cioè quelli di minore energia. Se ora si potesse trascurare l'azione di schermo degli elettroni e si potessero dunque pensare gli elettroni mobili soltanto nel campo elettrico del nucleo, l'energia di un elettrone del gruppo n risulterebbe data da (12) Cap. V

$$W_n = -\frac{Z^2 Rh}{n^2}$$

essa quindi sarebbe tanto minore quanto minore è n.

Ora lo strato n può contenere al più $2n^2$ elettroni, e cioè lo strato 1 ne può contenere 2, lo strato 2 ne può contenere 8, lo strato 3 ne può contenere 18 ecc... Se dunque il nostro atomo contiene un solo elettrone (idrogeno) esso nello stato fondamentale andrà in un'orbita di quanto $n=1$; se esso contiene due elettroni (*He*) essi occuperanno i due posti dello strato K che resta così completo; a questo completamento dell'anello K corrisponde dunque il primo dei gas nobili.

Se l'atomo contiene tre elettroni (*Li*), due di essi occuperanno i due posti dell'anello K, ed il terzo, non trovando più posti liberi nell'anello K, andrà ad occu

pare un posto dell'anello L di quanto totale $n = 2$; ciò spiega il fatto che il litio, che è il primo dei metalli alcalini, ha uno degli elettroni, l'elettrone di valenza, legato assai meno stabilmente degli altri due ed ha quindi tendenza a formare ioni positivi monovalenti. Allo stesso modo l'elemento di numero $Z = 4$, cioè il *Be*, che è un metallo alcalino terroso bivalente, contiene due dei suoi elettroni nell'anello K e gli altri due nell'anello L; due di essi sono perciò legati in modo assai meno stabile degli altri due, corrispondentemente alla tendenza del metallo a formare ioni positivi bivalenti.

Nell'atomo di numero atomico $Z = 10$ (Neon), due degli elettroni occupano i due posti dell'anello K e gli altri otto vanno negli otto posti dell'anello L riempiendolo completamente. Anche per questo caso troviamo dunque che al completamento dell'anello elettronico L corrisponde un gas nobile. Se consideriamo ora l'elemento per cui $Z = 11$, cioè il *Na* abbiamo che i primi 10 elettroni riempiono completamente i due posti dell'anello K e gli otto posti dell'anello L. L'undecimo elettrone allora, trovando completamente occupati gli anelli predetti, occupa un posto nell'anello M di quanto totale $n = 3$. Anche il *Na* quindi ha, come il *Li*, un elettrone legato assai meno stabilmente degli altri ed ha perciò tendenza a formare ioni positivi monovalenti.

Così proseguendo si riesce a costruire una teoria razionale della distribuzione degli elettroni nei vari anelli che rende conto assai bene delle proprietà chimiche e spettroscopiche dei diversi elementi e della struttura del sistema periodico di Mendelejeff.

È bene tuttavia notare una complicazione di questa teoria che deriva dalla circostanza seguente; se si potesse trascurare l'azione di schermo degli elettroni, tutti gli elettroni dell'anello n avrebbero con grande approssimazione la stessa energia $W_n = -Z^2Rh/n^2$. In

realtà a questa espressione si deve sostituire l'altra

$$W_{n,k} = -\frac{Rh}{n^2} Z^2_{\text{eff}} \tag{32}$$

dove Z_{eff} è una opportuna media del numero atomico efficace presa lungo l'orbita dell'elettrone. Ora, a parità di n, il valore di Z_{eff} è tanto maggiore quanto più piccolo è k, poichè le orbite corrispondenti, avendo maggiore eccentricità passano a breve distanza dal nucleo, dove l'azione di schermo degli elettroni è piuttosto piccola; segue da ciò che gli elettroni del gruppo n per cui k ha valore elevato hanno qualche volta energia minore di quelli del gruppo $n+1$ per cui k è piccolo. Da ciò segue il fatto (di cui si vedono parecchi esempi nella tabella a pag. 214) che possono venire occupati alcuni posti di un anello elettronico prima che siano completamente riempiti gli anelli inferiori.

La tabella di pag. 214 è costituita al modo seguente: ogni orizzontale si riferisce ad un elemento il cui simbolo e numero atomico sono scritti nella prima colonna. Le varie colonne sono divise in gruppi di cui ciascuno si riferisce a un anello elettronico indicato in cima. Le varie colonne di uno di questi gruppi indicano ciascuna il numero degli elettroni che hanno tutti lo stesso quanto totale corrispondente al gruppo e quanto azimutale k indicato dal numero scritto in cima alla colonna. Il numero massimo degli elettroni che può entrare in uno di questi sottogruppi è dato da (30), ed è cioè $4k+2$.

Così per esempio il gruppo M ($n=3$) è suddiviso in tre sottogruppi aventi $k=0, 1, 2$ che sono completi quando contengono risp. 2, 6, 10 elettroni.

La tabella delle distribuzioni degli elettroni in un atomo fu data per la prima volta in una forma simile a

	$n=1$	$n=2$		$n=3$			$n=4$				$n=5$					$n=6$						$n=7$						
	K	L		M			N				O					P						Q						
$K=$	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	
1 *H*	1																											
2 *He*	2																											
3 *Li*	2	1																										
4 *Be*	2	2																										
5 *B*	2	2	1																									
10 *Ne*	2	2	6																									
11 *Na*	2	2	6	1																								
12 *Mg*	2	2	6	2																								
13 *Al*	2	2	6	2	1																							
18 *A*	2	2	6	2	6																							
19 *K*	2	2	6	2	6		1																					
20 *Ca*	2	2	6	2	6		2																					
29 *Cu*	2	2	6	2	6	10	1																					
30 *Zn*	2	2	6	2	6	10	2																					
31 *Ga*	2	2	6	2	6	10	2	1																				
36 *Kr*	2	2	6	2	6	10	2	6																				
37 *Rb*	2	2	6	2	6	10	2	6			1																	
38 *Sr*	2	2	6	2	6	10	2	6			2																	
47 *Ag*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1																	
48 *Cd*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2																	
49 *In*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1																
54 *X*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6																
55 *Cs*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				1												
56 *Ba*	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				2												
79 *Au*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			1												
80 *Hg*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2												
81 *Tl*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1											
86 *Em*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6											
87 —	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					1						
88 *Ra*	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6					2						

quella qui riportata da Stoner; una prima forma, alquanto incompleta, era già stata data precedentemente da Bohr.

§ 10. **Applicazioni chimiche e spettroscopiche.** – Alcune delle più evidenti conclusioni che si possono trarre da questa tabella sono le seguenti. Si riconosce subito intanto che gli elementi chimicamente omologhi sono caratterizzati dall'avere nell'anello elettronico più esterno gli elettroni disposti allo stesso modo. Così p. e. i metalli alcalini e gli elementi analoghi *Cu*, *Ag*, *Au* contengono nell'anello più esterno un elettrone avente $k = 0$; gli alcalino-terrosi e i metalli analoghi *Zn*, *Cd*, *Hg* ne contengono 2; i metalli terrosi (*B*, *Al*, *Ga*, *In*, *Tl*) hanno tre elettroni nell'anello più esterno, due dei quali hanno $k = 0$, l'altro $k = 1$. Infine i gas nobili, ad eccezione dell'elio che occupa una posizione singolare, hanno un anello esterno costituito da due elettroni con $k = 0$ e sei elettroni con $k = 1$..

Parimenti è interessante osservare la formazione delle terre rare, cioè dei 14 elementi di numero atomico compreso fra 58 (*Ce*) e 71 (*Cp*). Questi elementi sono caratterizzati dall'avere proprietà chimiche assai simili tra di loro per modo che resta difficile il separarli l'uno dall'altro. Ciò dipende dal fatto che la formazione di questo gruppo di elementi corrisponde al riempirsi dei 14 posti di quanto totale 4 e azimutale 3. Mentre si colmano questi posti la configurazione degli elettroni esterni resta sempre la stessa e ciò spiega la estrema somiglianza delle proprietà chimiche di questi elementi.

Nello schema dei livelli dei metalli alcalini (fig. 32) avevamo provvisoriamente indicato i numeri quantici totali del primo termine delle successioni *s*, *p*, *d*, *f*, ... con 1, 2, 3, 4, ... Possiamo ora considerare quale sia il numero d'ordine che si deve effettivamente attribuire a

tali termini. Se consideriamo per esempio il *Na* troviamo che il suo termine fondamentale è effettivamente un termine *s*, poichè l'elettrone più esterno, si trova, come risulta dalla tabella di Stoner in un'orbita avente $k = 0$; però tale orbita appartiene all'anello *M* ed ha quindi $n = 3$. Così il termine fondamentale del *Na* è in realtà da indicarsi col simbolo 3_0 oppure $3s$. Allo stesso modo risulta che il primo posto libero *p*, avente cioè $k = 1$, è un posto 3_1 o, che è lo stesso, $3p$; il primo termine *d* libero è un termine $3d$; il primo termine *f* è il termine $4f$ ecc. Per il *K* si troverebbe allo stesso modo che i primi termini delle successioni *s*, *p*, *d*, *f*, *f'*, sono

$$4s,\ 4p,\ 3d,\ 4f,\ 5f',\ \ldots$$

Per il *Rb*

$$5s,\ 5p,\ 4b,\ 4f,\ 5f'$$

Per il *Cs*

$$6s,\ 5p,\ 4d,\ 4f,\ 5f',\ \ldots$$

e infine per il *Li*

$$2s,\ 2p,\ 3d,\ 4f,\ \ldots$$

S'intende che p. e. per il *K* il termine $3d$, pur avendo quanto totale minore del termine $4s$, è più piccolo di quest'ultimo e ciò per la ragione, più volte citata, che la carica efficace che agisce sopra le orbite *s*, che penetrano fino assai vicino al nucleo, è notevolmente maggiore della carica efficace agente sopra le orbite *d*.

§ 11. **Spettri dei metalli alcalino-terrosi.** Vogliamo ora applicare la tabella di Stoner allo studio degli spettri dei metalli alcalino-terrosi. Ragioniamo p. e. sopra lo spettro del magnesio. Lo stato fondamentale di questo elemento contiene, come risulta dalla tabella, 10 elettroni legati in orbite *K* ed *L* che formano una configurazione simmetrica e stabile analoga al gas no-

bile Ne, e due legati in orbite $3s$. I due elettroni $3s$ sono perciò gli elettroni di valenza e uno di essi funziona normalmente da elettrone luminoso.

Il resto atomico conterrà dunque, oltre ai 10 elettroni con la configurazione simmetrica del Ne, anche un elettrone $3s$ per il quale, come sappiamo la quantità di moto areale dell'orbita è nulla ($k = 0$) per modo che il suo momento si riduce al suo momento meccanico intrinseco R_2 di grandezza $\frac{1}{2}$. L'elettrone luminoso invece avrà, quando si trova in uno stato eccitato, un momento orbitale K di grandezza eguale ad un numero intero e un momento intrinseco R_1 di grandezza 1/2. La molteplicità dei termini del nostro elemento dipende dalle differenti possibilità di orientazione di questi tre vettori R_2, R_1, K.

Ora risulta dall'esperienza che l'azione esercitata dai due momenti R_1 ed R_2, uno sull'altro è assai più forte di quella esercitata su di essi dal momento orbitale K; per modo che R_1 ed R_2, si orientano dapprima uno rispetto all'altro nelle due solite orientazioni parallela oppure antiparallela; e poi la loro risultante R si orienta rispetto a K.

Siccome la grandezza comune di R_1 ed R_2 è $\frac{1}{2}$ e questi due vettori si orientano uno rispetto all'altro parallelamente oppure antiparallelamente, la loro risultante R avrà nel nel primo caso grandezza $R = 1$ e nel secondo $R = 0$. La risultante R dei momenti elettronici si compone ora col momento orbitale K per dar luogo al momento risultante J di tutto l'atomo. (Questo, misurato al solito con l'unità $\frac{h}{2\pi}$, si chiama, anche per questo caso, quanto interno). Corrispondentemente ai due valori 0 ed 1 di R avremo due tipi di termini:

1) Nel caso $R = 0$ si ha evidentemente che la risultante J di R e di K è

$$J = K \tag{33}$$

e quindi per ogni valore di K esiste un solo valore del quanto interno e si ha corrispondentemente un termine unico; al caso $R = 0$ corrisponde dunque un sistema di termini semplici (singoletti).

2) Nel caso $R = 1$, supponendo che sia $K \geq 1$ la risultante può prendere i valori compresi tra $K + 1$ e $K - 1$; si trova anche per questo caso che K ed R si orientano uno rispetto all'altro in modo che J può prendere solo una successione di valori differenti tra di loro di una unità e compresi tra gli estremi $K + 1$ e $K - 1$ corrispondenti alle orientazioni parallela ed antiparallela di K ed R; tale successione si riduce ai soli tre valori

$$J = \begin{cases} K+1 \\ K \\ K-1 \end{cases} \tag{34}$$

Ad ogni valore di K corrispondono dunque tre valori del quanto interno J e quindi un termine triplo.

Per i termini s, aventi $K = 0$, invece la risultante di $R = 1$ e $K = 0$ è sempre

$$J = 1 \tag{35}$$

e quindi questi termini sono semplici.

Possiamo dunque concludere che i termini del Mg (fig. 36) si spezzano in due sistemi. Il primo detto sistema di singoletti corrisponde alla orientazione antiparallela dei due momenti intrinseci elettronici ($R = 0$) ed è costituito da livelli semplici.

Il secondo, detto sistema di tripletti, corrisponde alla orientazione parallela dei due momenti intrinseci elet-

tronici ($R=1$) ed è costituito da livelli che sono tutti tripli ad eccezione dei livelli s che sono invece semplici.

Si suole assai spesso indicare i termini del sistema di singoletti con le lettere maiuscole S, P, D... e quelli del sistema di tripletti con le minuscole s, p, d,...; ciò è

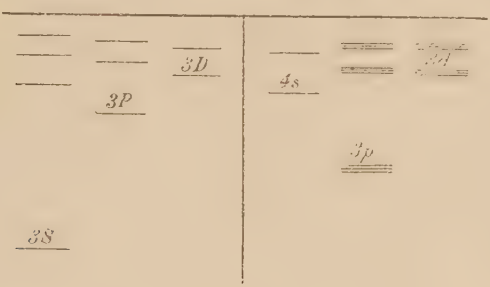

Fig. 36.

mostrato nello schema della fig. 36 in cui le separazioni dei termini tripli sono state esagerate per renderle visibili.

Il termine fondamentale del Mg è il termine $3S$; ciò dipende dal fatto che quando l'elettrone luminoso è nell'orbita 3_0 anche l'elettrone di valenza (Cfr. la tabella a pag. 214) si trova in un orbita 3_0 e risulta dal principio di esclusione che due tali elettroni possono coesistere solo se hanno i momenti intrinseci elettronici diretti in verso opposto, ciò che corrisponde appunto ad $R=0$ e quindi al sistema dei singoletti.

Tutti gli altri metalli alcalino-terrosi e quelli del gruppo dello zinco (Zn, Cd, Hg) hanno uno spettro completamente analogo a quello del magnesio (1); la dif-

(1) In realtà si osservano negli spettri degli alcalino-terrosi anche altri termini oltre a quelli qui descritti. Questi termini, che prendono il nome di termini accentati, rappresentano degli stati stazionari in cui tutti e due gli elettroni di valenza sono eccitati contemporaneamente. Noi non ci occuperemo qui di tali termini.

ferenza principale consiste nel fatto che la separazione dei tripletti cresce rapidamente col peso atomico dell'elemento.

Dallo schema dei termini si trovano immediatamente le righe spettrali che l'atomo può emettere o assorbire. Basta perciò tener presente le seguenti regole dedotte dal principio di selezione:

Per il quanto K sono possibili solo i salti quantici in cui esso varia di ± 1 cioè i salti

$$K \swarrow \begin{matrix} K+1 \\ K-1 \end{matrix} \tag{36}$$

Per J poi sono possibili i salti quantici in cui esso varia di ± 1 oppure di 0, cioè i salti

$$J \swarrow\!\!\rightarrow \begin{matrix} J+1 \\ J \\ J-1 \end{matrix} \tag{37}$$

è proibito però il salto tra due termini quando sia per entrambi $J = 0$.

Così se cerchiamo p. e. le righe di assorbimento di un metallo alcalino-terroso, p. e. del Mg e cioè le righe che si combinano col suo termine fondamentale $3S$ abbiamo che tale termine, avendo $K = 0$, può combinarsi solo con dei termini aventi $K = 1$, cioè coi termini mP oppure mp. Abbiamo dunque due serie di righe di assorbimento

$$3S - mP$$
$$3S - mp.$$

La prima di queste serie è fatta di righe semplici, la seconda sembrerebbe invece a prima vista costituita da righe triple, perchè i termini p sono tripli. Invece essa pure è costituita da righe semplici. Si osservi infatti che $3S$, come risulta da (33), ha $J = K = 0$ ed i tre ter-

mini mp, come risulta da (34) hanno $J = 0, 1, 2$. Risulta dunque dalle regole di selezione per J che è possibile solo il salto quantico dal termine $3S$ a quello dei tre termini mp, per cui $J = 1$, cioè al termine intermedio. Si osservi in particolare che da qui risulta che i due livelli estremi del tripletto $3p$ sono metastabili.

La struttura dello spettro dell'elio neutro è assai simile a quella dello spettro di un metallo alcalino-terroso. Le differenze principali sono le seguenti:

a) Corrispondentemente alla grande stabilità dell'atomo di elio il termine fondamentale (che è un termine $1S$) è assai profondo rispetto agli altri, per modo che occorre una considerevole energia per eccitare l'atomo.

b) Il sistema dei tripletti, detto frequentemente sistema dell'orto-elio, è costituito da livelli tripli in cui due delle componenti quasi coincidono, per modo che tali livelli appaiono invece come soltanto doppi. Il sistema dei singoletti prende il nome di sistema del parelio.

c) Non si osservano quasi mai le righe dovute alla combinazione di un termine del parelio con uno dell'orto-elio.

§ 12. **Spettro dei metalli terrosi**. - Vogliamo ora esaminare lo spettro dei metalli terrosi. Riferiamoci per fissare le idee all'esempio dell'alluminio. Risulta dalla tabella a pag. 214 che questo elemento contiene nell'anello più esterno 3 elettroni, due legati in orbite $3s$ ed uno legato in un orbita $3p$. I due elettroni $3s$ sono, per le solite ragioni, legati assai più stabilmente dell'elettrone $3p$ e quest'ultimo perciò funziona da elettrone luminoso.

Il resto atomico dell'alluminio ha perciò struttura simile allo stato fondamentale dell'atomo di magnesio.

Ora abbiamo visto che il momento di questo atomo nello stato fondamentale è nullo; concludiamo dunque che la molteplicità dei livelli dell'*Al* deriva unicamente dalle diverse possibilità di orientazione tra il momento orbitale K ed il momento intrinseco $^1/_2$ dell'elettrone luminoso. Ci si trova dunque in condizioni simili a quelle dei metalli alcalini e si ha, come per quel caso, uno spettro costituito da una successione di termini s semplici e da successioni di termini $p, d, f, \ldots$ doppi. La differenza principale tra lo spettro dell'*Al* a quello dei metalli alcalini consiste nel fatto che il termine fondamentale dell'alluminio, come risulta dalla tabella di Stoner, è un termine $3p$, doppio (vedi fig. 37); e ciò perchè i due posti $3s$ sono già occupati da due elettroni per modo che il primo livello s che resta libero per l'elettrone luminoso è il livello $4s$ che ha energia maggiore di $3p$.

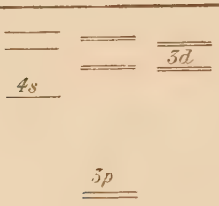

Fig. 37.

La struttura degli spettri degli altri elementi terrosi (*B, Al, Ga, In, Tl*) è al solito completamete analoga a quella dell'alluminio con la differenza che la separazione dei doppietti cresce rapidamente col peso atomico dell'elemento. Così la separazione del doppietto fondamentale p, per i cinque elementi indicati sopra è rispettivamente di 15; 112; 826; 2213; 7792 numeri d'onda.

§ 13. **Le righe multiple**. - La struttura degli spettri degli altri elementi che hanno più di tre elettroni nell'anello più esterno è alquanto più complicata di quella degli spettri studiati fino ad ora. Senza entrare in dettagli riguardo ad essa, accenniamo al fatto che in molti casi si può interpretare la struttura di alcuni dei loro termini con il seguente schema. Supponiamo che tutti

gli elettroni di valenza, ad eccezione di quello luminoso, siano aggruppati in modo che la risultante dei momenti magnetici dovuti al loro moto orbitale sia nulla, ciò che in particolare si verifica sempre nei casi studiati precedentemente dei metalli alcalini, alcalino-terrosi e terrosi. Supponiamo poi che gli elettroni di valenza (compreso anche l'elettrone luminoso) siano f ed indichiamo con $R_1, R_2, \ldots, R_f$ i loro momenti intrinseci che hanno grandezza $^1/_2$ e con K il momento meccanico dell'orbita dell'elettrone luminoso. La molteplicità dei termini deriva dalle diverse possibilità in orientazione di questi $f + 1$ vettori. Ora si trova anche in questo caso, come abbiamo già visto sull'esempio dei metalli alcalino-terrosi, che l'azione che esercitano gli f vettori $R_1, \ldots, R_f$, tra di loro è notevolmente più forte di quella esercitata tra di essi e il momento orbitale K, per modo che essi si orientano prima uno rispetto all'altro, formando una risultante R, che poi si orienta rispetto a K.

Siccome i momenti intrinseci elettronici possono orientarsi uno rispetto all'altro soltanto parallelamente oppure antiparallelamente ed hanno ciascuno grandezza $^1/_2$, è evidente che la loro risultante R, se f è pari, può prendere i valori

$$R = 0,\ 1,\ 2, \ldots, f/_2 \tag{38}$$

e se f è dispari i valori

$$R = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots, \frac{f}{2}. \tag{39}$$

Indichiamo al solito con J (quanto interno) il momento complessivo di tutto l'atomo, cioè la risultante di R e K. I valori estremi che J può prendere sono quelli corrispondenti alle orientazioni parallela e antiparallela di R e K, e cioè

$$K + R \geq J \geq |K - R|. \tag{40}$$

K ed R si orientano uno rispetto all'altro in modo che J può prendere al solito una successione di valori compresi fra gli estremi indicati, e che differiscono tra di loro di 1. J può prendere cioè i valori

$$(41)\quad J = |K-R|,\ |K-R|+1,\ |K-R|+2, \ldots, K+R-1,\ K+R.$$

Il numero di questi valori è evidentemente dato da $2R+1$ oppure da $2K+1$ secondo che $K \geq R$ oppure $K \leq R$.

Riassumendo si può dunque concludere che i termini di un atomo nelle condizioni che stiamo studiando si spezzano in vari sistemi corrispondentemente ai vari valori che può prendere R. Uno di questi sistemi è costituito da una successione di termini s, una di termini p, una di termini d, ecc. La molteplicità di uno di questi termini è $2K+1$, per $K \leq R$, e per $K \geq R$ essa è $2R+1$. Si suole dire che il sistema di termini ha molteplicità $2R+1$, e ciò anche per i termini aventi $K \leq R$ per i quali la molteplicità è in realtà soltanto $2K+1$.

Così se si considera p. e. un sistema di termini per cui sia $R=3$ risulta che i termini s sono semplici, quelli p tripli, quelli d quintupli; quelli f, f', f'' ecc... sono poi tutti settupli; un tale sistema si dirà sistema di settetti.

Si osservi in particolare che se il numero f degli elettroni di valenza è pari, R prende i valori (31) che sono interi e quindi si hanno sistemi di molteplicità $2R+1$ dispari; invece se il numero degli elettroni di valenza è dispari, R prende i valori (39) e quindi la molteplicità $2R+1$ dei suoi sistemi di termini è pari. Così p. e. i metalli alcalino-terrosi che hanno due elettroni di valenza, formano sistemi di termini di molteplicità dispari (singoletti e tripletti); invece i metalli alcalini, che hanno un solo elettrone di valenza hanno un sistema di termini di molteplicità pari (dubletti).

Osserviamo ancora che il momento risultante J di tutto l'atomo conserva in assenza di perturbazioni esterne, direzione invariabile nello spazio per il principio della conservazione delle quantità di moto areali. Si trova invece che i due vettori R e K di cui esso è risultante, sono animati da un moto di precessione uniforme attorno a J che è dovuto all'azione delle forze che K ed R esercitano uno sull'altro. La velocità angolare di questo moto di precessione risulta dell'ordine di grandezza della separazione del multipletto.

Prima di abbandonare questo argomento indichiamo una notazione che viene usata assai spesso per indicare i termini, specialmente nel caso di spettri complicati. Il quanto azimutale viene indicato al solito con le lettere maiuscole $S, P, D, F, \ldots$

Il numero che indica il quanto totale viene per solito anteposto al simbolo stesso. La molteplicità del sistema di termine a cui appartiene il termine si indica con un indice posto in alto a sinistra della lettera e il numero quantico interno con un indice posto in basso a destra.

Così p. e. il simbolo $6\,{}^5P_2$ rappresenta un termine di un sistema di quintetti (avente dunque $R = 2$) che ha quanto totale $n = 6$, quanto azimutale $K = 1$ e quanto interno $j = 2$. Con queste notazioni il termine fondamentale dello spettro del sodio deve p. e. indicarsi col simbolo 3^2S_1 ed il termine fondamentale del Mg si indicherà con 3^1S_0.

§ 14. **Momento magnetico degli atomi.** – Vogliamo ora esaminare l'effetto Zeeman degli elementi complessi. Ci riferiamo perciò al tipo di atomo studiato nel § precedente che include come caso particolare i metalli alcalini, alcalino-terrosi e terrosi.

Vogliamo anzitutto considerare quale sarà il momento magnetico del nostro atomo. Ricordiamo perciò

che è stato visto (46) Cap. V e (47) Cap. V che un elettrone che descrive un' orbita di momento K ha il momento magnetico

$$\mu_K = \mu_0 K \tag{42}$$

μ_0 essendo il magnetone di Bohr.

Questo momento magnetico è rappresentato nella fig. 38 dal vettore $\mu_0 \vec{K}$ parallelo al vettore K.

Oltre a questo momento magnetico dovuto al moto orbitale l'atomo ha anche un altro momento magnetico che è la risultante dei momenti magnetici intrinseci dei suoi elettroni.

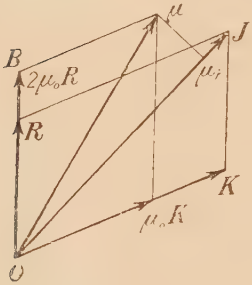

Fig. 38.

Ora noi abbiamo visto, § 17, Cap. V, che ogni elettrone ha momento magnetico eguale a un magnetone di Bohr e momento meccanico $\frac{1}{2}\left(\text{prendendo al solito come unità } \frac{h}{2\pi}\right)$ siccome ora la risultante di tutti i momenti meccanici intrinseci degli elettroni è R, risulta evidentemente che la risultante dei loro momenti magnetici è

$$\mu_R = 2R\mu_0 . \tag{43}$$

Questo momento è rappresentato dal vettore $\overline{OB}$ della fig. 38. Il momento magnetico μ dell'atomo sarà la somma vettoriale dei due vettori precedenti; si ha cioè

$$\mu = \mu_0(\vec{K} + 2\vec{R}).$$

Questa espressione può scriversi anche, tenendo presente che J è la somma vettoriale di $\vec{K}$ ed $\vec{R}$, cioè $\vec{J} = \vec{K} + \vec{R}$

$$\mu = \mu_0(\vec{J} + \vec{R}). \tag{44}$$

Osserviamo ora che se l'atomo non è soggetto ad alcuna forza esterna la sua quantità di moto areale J resta costante in grandezza e direzione; abbiamo visto invece che tutto l'atomo è animato da un moto di precessione attorno all'asse J che ha una frequenza ν_J dell'ordine di grandezza della separazione del multipletto.

Anche il momento magnetico μ parteciperà a questa precessione. Ora noi possiamo decomporre μ in due componenti una μ_J parallela all'asse J che non viene alterata dal moto di precessione ed un'altra perpendicolare a J. È evidente che, per effetto del moto di precessione, la media vettoriale di quest'ultima componente è zero, per modo che il valore medio (vettoriale) del momento magnetico dell'atomo si riduce alla sola componente μ_J. La sua grandezza risulta evidentemente espressa da

$$\mu_J = \mu_0(J + R\cos\widehat{RJ});$$

l'ultimo angolo si valuta subito dal triangolo $O\ R\ J$, fig. 38, di cui si conoscono i tre lati R, J, K; esso risulta dato da

$$\cos RJ = \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2JR};$$

troviamo dunque

$$(45)\quad \mu_J = \mu_0 J\left(1 + \frac{J^2 + R^2 - K^2}{2J^2}\right) = \mu_0 J\left(\frac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2J^2}\right).$$

Supponiamo ora di porre il nostro atomo in un campo magnetico esterno H. Questo campo tenderebbe a far precedere attorno a sè l'orbita elettronica, e quindi il vettore K, con la frequenza di Larmor; invece i momenti intrinseci degli elettroni, e quindi anche la loro risultante R tenderebbero a precedere con frequenza doppia (53), Cap. V.

Se il campo H è molto debole la differenza fra queste due azioni non è sufficiente a rompere il legame tra R

e K ed il risultato è che tutto l'atomo, e quindi anche il vettore J, precedono attorno al campo con una frequenza intermedia tra le due. Se invece il campo è molto forte la differenza di queste due azioni diventa tale da rompere il legame tra R e K, per modo che K precede con la frequenza di Larmor ed R con frequenza doppia.

§ 15. **Effetto Zeeman anomalo e effetto Paschen Back.** — Distinguiamo dunque i due casi limite, H molto debole ed H molto forte (1).

Nel primo caso l'asse J dell'atomo si orienterà rispetto al campo H in modo che la sua proiezione m su di esso (quanto magnetico) potrà prendere una successione di valori, differenti fra loro di uno e compresi tra i valori $\pm J$ che corrispondono alle due orientazioni parallela ed antiparallela (Cfr. § 8); m può dunque prendere uno dei $2J+1$ valori

$$(46) \quad m = J,\ J-1,\ J-2, \ldots,\ -J+2,\ -J+1,\ -J.$$

La componente del momento magnetico medio μ_J dell'atomo sopra la direzione del campo sarà

$$\mu_H = \mu_J \cos \widehat{JH};$$

d'altra parte si ha evidentemente $\cos \widehat{JH} = m\,J$; si trova dunque $\mu_H = \frac{m}{J}\,\mu_J = m\mu_0\left(\frac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2J^2}\right)$. L'energia magnetica del nostro atomo risulta dunque

$$(47) \qquad W_{\text{mag}} = H\mu_H = mH\mu_0\left(\frac{3}{2} + \frac{R^2 - K^2}{2J^2}\right).$$

(1) Si intende molto debole o molto forte rispetto al campo per cui la precessione di Larmor avrebbe frequenza dell'ordine di grandezza della separazione del multipletto.

Questa espressione deve essere modificata per tener conto dei risultati della meccanica quantistica. Si trova precisamente che ad essa si deve sostituire la seguente espressione, che coincide con essa al limite per grandi numeri quantici:

$$W_{mag} = mH\mu_0 g \tag{48}$$

dove si è indicato con g il numero (fattore di separazione)

$$g = \frac{3}{2} + \frac{R(R+1) - K(K+1)}{2J(J+1)}. \tag{49}$$

Concludiamo dunque che un livello energetico che ha, in assenza di campo magnetico, l'energia W_0 si spezza, in un debole campo magnetico, in $2J+1$ livelli equidistanti dati dalla formula

$$W = W_0 + W_{mag} = W_0 + mgh\mu_0. \tag{50}$$

Per trovare le righe che possono essere emesse corrispondentemente ai livelli energetici (50) occorre tener presente che risulta dal principio di selezione che il quanto magnetico m può variare in un salto quantico solo di zero, e viene allora emessa una componente polarizzata rettilineamente, oppure di ± 1 e allora vengono emesse due componenti circolari (Cfr. § 17, Cap. V); resta inoltre escluso il salto $m = 0 \rightarrow m' = 0$ quando sia contemporaneamente $J = J'$.

Indicando con un accento le grandezze che si riferiscono ad un altro livello energetico, l'energia di questo ultimo sarà

$$W' = W'_0 + m'g'H\mu_0$$

e la riga emessa nel salto tra i due avrà la frequenza

$$\nu = \frac{W - W'}{h} = \frac{W_0 - W'_0}{h} + (mg - m'g')H\mu_0.$$

Osserviamo ora che, in assenza di campo, verrebbe emessa una riga di frequenza $\nu_0 = (W_0 - W'_0)/h$ e che $H\mu_0/h$ non è altro che la frequenza ν_L di Larmor, cioè la separazione dell'effetto Zeeman normale; possiamo dunque scrivere che le frequenze emesse in un campo sono

$$\nu = \nu_0 + \nu_L(mg - m'g') \tag{51}$$

dove si deve porre

$$\begin{cases} m' = m & \text{per le componenti rettilinee} \\ m' = m \pm 1 & \text{per le componenti circolari.} \end{cases} \tag{52}$$

È facile vedere che per gli spettri di singoletti la (51) ci dà un effetto Zeeman normale. Per i singoletti si ha infatti $R = 0$ e quindi $J = K$; si deduce dunque da (49) $g = 1$ e quindi da (51)

$$\nu = \nu_0 + \nu_L(m - m')$$

e tenendo presenti (52) si trova una sola componente rettilinea con la frequenza ν_0 e due componenti circolari con le frequenze $\nu_0 \pm \nu_L$ e cioè appunto l'effetto Zeeman normale.

Nel caso delle righe dovute alla combinazione di termini appartenenti a livelli multipli si trova invece per solito da (51) che la riga si decompone nel campo in più di tre componenti che hanno inoltre separazione diversa da quella dell'effetto Zeeman normale (effetto Zeeman anomalo). Si osservi tuttavia che, essendo g un numero razionale (come risulta da [49]) si riconosce da (51) che la separazione dell'effetto Zeeman anomalo è in rapporto razionale con la separazione normale ν_L.

Si osservi ancora che i fattori di separazione g dipendono dai numeri quantici R, K, J, ma non da n. Da ciò si deduce che righe appartenenti alla stessa serie

spettrale presentano lo stesso tipo di effetto Zeeman anomalo (Regola di Preston). Il tipo dell'effetto Zeeman viene perciò assai spesso sfruttato nella spettroscopia pratica per determinare la serie spettrale alla quale deve attribuirsi una certa riga.

Come esempio di effetto Zeeman anomalo consideriamo il caso delle righe $D_1 D_2$ del sodio, cioè delle combinazioni sp degli spettri di doppietti.

La riga D_1, di simbolo

$$3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$$

è costituita dalla combinazione del termine s che ha

$$R = \frac{1}{2},\ K = 0,\ J = \frac{1}{2}$$

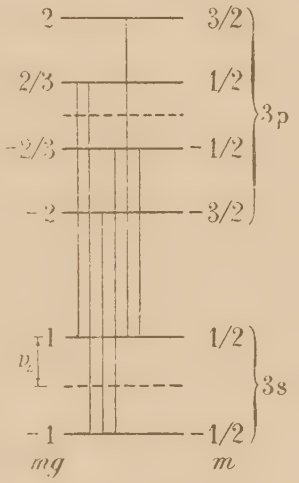

Fig. 39.

col termine p che ha $R = \frac{1}{2}$, $K = 1$, $J = \frac{3}{2}$ i fattori di separazione risultano dunque da (49) $g_s = 2$, $g_p = \frac{4}{3}$.

Conformemente a (46) il quanto magnetico m prende i valori $\pm\frac{1}{2}$ per s, e $\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$ per p. Il termine s si spezza dunque in due livelli ed il termine p in 4. Ciò è mostrato dalla fig. 39 in cui alla destra di ciascun termine è scritto il suo quanto magnetico m ed alla sinistra la separazione mg riferita alla separazione normale ν_L presa come unità. Le combinazioni possibili risul-

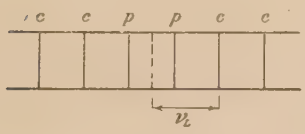

Fig. 40.

tano subito dalla regola di selezione (52); si trovano precisamente in tutto 6 componenti, 2 parallele e 4 circolari. Queste sei componenti sono rappresentate nella fig. 40 ove, per confronto, è riportata al solito la separazione normale ν_L. Le componenti parallele e circolari sono contraddistinte con le lettere p e c. La separazione delle due componenti p risulta $\pm \frac{1}{3} \nu_L$ e quella delle quattro componenti c risulta $\pm \nu_L, \pm \frac{5}{3} \nu_L$.

Allo stesso modo potrebbe calcolarsi l'effetto Zeeman della riga D_2 che si scinde in 4 componenti, due parallele e due circolari.

L'esperienza conferma pienamente i risultati della teoria ora esposta anche per i complicatissimi effetti Zeeman che si riscontrano nelle righe di elevato grado di molteplicità che si trovano per es. negli spettri del ferro e del manganese.

Si può anche, per mezzo di tale teoria, rendere conto di un altro fenomeno denominato, dai suoi scopritori, *effetto Paschen-Back*.

Si trova precisamente che la separazione Zeeman di una riga obbedisce alla formula (61) finchè il campo H che la produce non è molto intenso; invece per campi assai intensi (cfr. pag. 228) esso va modificandosi finchè, al limite per campi grandissimi, si passa dall'effetto Zeeman anomalo all'effetto normale.

Per rendersi conto teoricamente di questo fenomeno osserviamo che da quanto si è detto alla fine del § 14 risulta che al limite per H molto grande si spezza l'accoppiamento tra K ed R e questi due vettori precedono ciascuno per conto suo attorno al campo H, il primo con la frequenza di Larmor ed il secondo con frequenza doppia. Indichiamo con m_K ed m_R le proiezioni di K ed R sulla direzione del campo. I valori estremi che

possono prendere m_K ed m_R saranno rispettivamente $\pm K$ e $\pm R$; i vettori K ed R si orienteranno poi rispetto al campo in modo che le loro proiezioni prendano i valori

$$(53) \qquad \begin{cases} m_K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm k \\ m_R = -R, -R+1, \ldots, R-1, R. \end{cases}$$

La componente del momento magnetico dell'atomo nella direzione H è evidentemente la somma delle proiezioni $m_K\mu_0$ e $2m_R\mu_0$ dei due momenti (42) e (43); essa è dunque

$$(54) \qquad \mu_H = \mu_0(m_K + 2m_R)$$

e quindi l'energia magnetica risulta

$$(55) \qquad W_{\text{mag}} = H\mu_H = H\mu_0(m_K + 2m_R).$$

Si trova inoltre che al limite per H molto grande valgono le seguenti regole di selezione:

m_K può variare in un salto solo di 0 per le componenti rettilinee oppure di ± 1 per le componenti circolari;

m_R non varia affatto.

Si riconosce subito allora che dall'espressione (56) dell'energia magnetica risulta appunto l'effetto Zeeman normale, conformemente ai risultati di Paschen e Back.

Abbiamo visto nel § 6 che lo spettro dell'idrogeno è completamente simile a quello dei metalli alcalini, con la sola differenza che la separazione dei suoi termini è assai piccola. Segue da ciò che anche in campi magnetici piuttosto deboli, si è già nelle condizioni in cui si presenta l'effetto Paschen-Back, ed è questa la ragione per cui l'effetto Zeeman dell'idrogeno appare normale invece di presentare le complicate caratteristiche dell'effetto anomalo dei metalli alcalini.

§ 16. **Effetto Stark dei diversi elementi.** — Accenniamo brevemente all'effetto Stark nel caso degli atomi diversi dall'idrogeno (cfr. § 20, cap. V). La differenza più caratteristica dal caso dell'idrogeno consiste nella differente entità del fenomeno. Si trova infatti che l'effetto del campo elettrico sopra le righe spettrali è molto maggiore per il caso dell'idrogeno che per quello degli altri elementi. Ci si rende facilmente conto dell'origine di questa differenza con le considerazioni seguenti. Osserviamo che l'elettrone luminoso di un atomo qualunque descrive, come si è detto, un moto a rosetta (cfr. fig. 30, pag. 188); invece l'elettrone dell'idrogeno, ove si prescinda dalla lentissima precessione relativistica, descrive una ellisse Kepleriana di posizione invariabile nello spazio. Segue da ciò che il momento elettrico dell'atomo di idrogeno ha in genere una media (vettoriale) diversa da zero; invece la media del momento elettrico di un atomo qualunque risulta zero. Supponiamo ora di porre un atomo di idrogeno ed un altro atomo qualunque in un campo elettrico. L'energia mutua del campo e dell'atomo sarà data, *in prima approssimazione,* dal prodotto del campo per la componente del momento elettrico medio dell'atomo nella direzione del campo; essa sarà dunque in genere diversa da zero per l'atomo di idrogeno, e sarà invece nulla per gli altri atomi. Siccome ora l'effetto Stark è appunto dovuto all'energia dell'atomo rispetto al campo elettrico, ci si rende conto della ragione per cui tale effetto è, per l'idrogeno, assai maggiore che per gli altri elementi. Si può anzi osservare che esso sarà in genere tanto maggiore quanto più lenta è la precessione del moto a rosetta e quindi quanto più il termine è prossimo ad un termine Balmeriano. Si trova così p. e. che l'effetto Stark è maggiore per i termini che hanno K grande poichè questi, come si è detto più volte, corrispondendo ad orbite di piccola ec-

centricità che non penètrano molto vicino al nucleo, e sono perciò abbastanza approssimativamente Balmeriane. Allo stesso modo si spiega il fatto che alcuni termini dell'elio che hanno una piccolissima correzione di Ridberg, presentano un effetto Stark di entità confrontabile con quella dell'idrogeno.

Un altro effetto del campo elettrico e di quello magnetico sopra l'emissione di un atomo, consiste nel fatto che molto spesso si osservano nello spettro emesso da un atomo che si trovi in un intenso campo elettrico o magnetico delle righe, che in condizioni normali sono proibite dal principio di selezione e non vengono perciò emesse. Questo effetto è dovuto al fatto che il campo esterno perturba il movimento dell'elettrone per modo che può accadere che qualcuna delle componenti dello sviluppo armonico del suo movimento, che nel moto dell'elettrone imperturbato aveva ampiezza nulla, abbia invece ampiezza diversa da zero nel moto perturbato. Al comparire di queste nuove componenti armoniche corrisponde, secondo il principio di corrispondenza, l'emissione di nuove righe spettrali. Questo fenomeno fu osservato per la prima volta dalla signorina Brunetti esaminando col metodo di Lo Surdo lo spettro dell'elio in un forte campo elettrico.

Osserviamo da ultimo che con l'effetto del campo elettrico si spiega anche, almeno in parte, il fatto che le righe spettrali emesse da un atomo che si trovi in un gas a considerevole pressione sono per solito allargate o spostate. Infatti l'atomo emittente verrà a trovarsi nei campi elettrici che circondano gli atomi vicini e tali campi produrranno l'effetto Stark nella sua emissione. Siccome poi questi campi variano continuamente da istante a istante, la riga emessa apparirà appunto allargata o spostata invece che separata in componenti distinte. Questa interpretazione è confermata dal fatto

che l'allargamento dovuto alla pressione è maggiore per quegli elementi che hanno un forte effetto Stark, ed in particolare per l'idrogeno si riescono ad ottenere con scariche condensate ad alta pressione tali allargamenti delle sue righe che queste arrivano a sovrapporsi dando luogo ad una specie di spettro continuo.

§ 17. **Intensità delle righe multiple.** — Prima di abbandonare l'argomento delle molteplicità spettrali accenniamo ancora brevemente al problema dell'intensità delle righe di un multipletto. Il problema sperimentale della misura di tali intensità, fu recentemente risolto in modo assai soddisfacente da Dorgelo con un metodo che consiste in un perfezionamento della tecnica della fotometria fotografica e nei cui dettagli non vogliamo qui entrare.

Dorgelo e Burger riassunsero i risultati delle loro misure nella seguente regola.

Consideriamo una riga multipla formata dalla combinazione di due livelli multipli A ed A'. Siano

$$A_1 A_2 \dots A_f$$

i livelli che costituiscono il livello multiplo A e siano $J_1 J_2 \dots J_f$ i loro quanti interni. Siano poi $A'_1 A'_2 \dots A'_{f'}$ i livelli che costituiscono il livello multiplo A' e siano $J'_1 J'_2 \dots J'_{f'}$ i loro quanti interni. Indichiamo poi con $I_{\alpha\beta}$ l'intensità della riga che deriva dalla combinazione dei termini A_α ed A'_β.

La regola di Dorgelo e Burger dice che la somma delle intensità delle righe componenti la riga multipla che hanno il termine A_α come uno degli estremi è proporzionale a $2J_\alpha + 1$, cioè al peso di quel termine. In formule si può scrivere:

$$(56) \qquad (2J_1 + 1):(2J_2 + 1):\dots:(2J_f + 1) =$$

$$= (I_{11} + I_{12} + \dots + I_{1f'}):(I_{21} + I_{22} + \dots + I_{2f'}):\dots:(I_{f1} + I_{f2} + \dots + I_{ff'}).$$

Naturalmente vale una relazione analoga anche per le righe che hanno come estremo uno dei livelli A'; cioè

$$(57) \qquad (2J'_1+1):(2J'_2+1):\ldots:(2J'_{f'}+1) =$$
$$=(I_{11}+I_{21}+\ldots+I_{f_1}):(I_{12}+I_{22}+\ldots+I_{f_2}):\ldots:(I_{1f'}+I_{2f'}+\ldots+I_{ff'}).$$

La regola di Dorgelo e Burger soddisfa al principio di corrispondenza, nel senso che si trova che le intensità delle componenti della riga multipla, calcolate con la teoria elettromagnetica, soddisfano effettivamente ad essa nel limite per grandi numeri quantici.

Nei casi più semplici tale regola può servire a determinare completamente i rapporti delle intensità delle componenti di una riga multipla. Così se si considerano p. e. le righe doppie formate dalla combinazione di un termine s ed uno p in uno spettro di dubletti (p. e. le righe D_1, D_2 del sodio rappresentate da $3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{3}{2}}$, $3^2S_{\frac{1}{2}} - 3^2P_{\frac{1}{2}}$) si ha che il termine s è semplice; i due termini p hanno quanti interni $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}$. Le intensità delle due righe stanno dunque tra di loro come

$$\left(2\,\frac{3}{2}+1\right):\left(2\,\frac{1}{2}+1\right),$$

cioè come 2:1.

Un secondo esempio ci è dato dalle combinazioni p, d in uno spettro di dubletti (Cfr. fig. 35, pag. 204). Indichiamo con I_a, I_b, I_c le intensità delle tre righe che costituiscono questa riga multipla; i quanti interni dei due livelli p e d sono indicati nelle figure. Applicando la regola di Dorgelo e Burger al livello p troviamo dunque

$$(I_a+I_b):I_c=4:2$$

e applicandola al livello d

$$I_a:(I_b + I_c) = 6:4.$$

Da queste due relazioni si deducono immediatamente i rapporti delle tre intensità. Si trova precisamente

$$I_a:I_b:I_c = 9:1:5.$$

In casi un po' più complicati la regola di Dorgelo e Burger non fornisce più un numero di equazioni sufficiente a determinare completamente i rapporti di intensità.

Anche per questi casi tuttavia Kronig ha dato delle formule che soddisfano al principio di corrispondenza e alla regola di Dorgelo e Burger e permettono di calcolare, in ottimo accordo con l'esperienza, i rapporti di intensità delle componenti di una riga multipla qualsiasi.

Anche per il caso delle varie componenti in cui si spezza per effetto Zeeman una riga, Hönl e Kronig e Goudsmit hanno dato delle formule che permettono di calcolare i rapporti di intensità.

Capitolo VII.

Gli spettri dei raggi Röentgen.

§ 1. **Spettroscopia dei raggi X.** — Dopo la scoperta dei raggi Röentgen si discusse per parecchi anni sopra la natura delle nuove radiazioni. Si credeva infatti da alcuni che esse dovessero attribuirsi ad una proiezione di corpuscoli materiali velocissimi, mentre altri ritenevano che esse fossero radiazioni elettromagnetiche differenti dalla luce ordinaria soltanto per aver lunghezza d'onda assai più piccola di questa.

A sostegno di questa seconda ipotesi furono anche tentate delle esperienze di diffrazione attraverso ad una fenditura; queste, pur non conducendo ad alcun risultato conclusivo per la difficoltà di costruire fenditure abbastanza sottili, poterono tuttavia dimostrare che la lunghezza d'onda dei raggi X doveva essere dell'ordine di grandezza di 10^{-8} cm.

La dimostrazione definitiva che i raggi X hanno natura simile a quella della luce si ebbe tuttavia soltanto nel 1913 per opera di Laue. Egli osservò che si trovano già in natura, nei cristalli, dei reticoli di passo abbastanza piccolo per poter servire per diffrangere i raggi X. Infatti secondo l'ipotesi di Bravais le molecole di un cristallo sono ordinate in un reticolo tridimensionale (Cfr. § 2, Cap. I) in cui l'ordine di grandezza della distanza tra atomi successivi, calcolabile in base al numero di Avogadro, risulta appunto di 10^{-8} cm.

In seguito a questa osservazione Laue sviluppò la teoria della diffrazione in questi reticoli tridimensionali

e concluse che un fascetto di raggi X traversando una lamina cristallina doveva subire una diffrazione e dividersi in tanti pennelli di raggi diffratti disposti con una simmetria dipendente dalla simmetria della lamina cristallina.

Le esperienze eseguite per la prima volta, per incarico di Laue, da Friedrich e Knipping confermarono pienamente le previsioni di tale teoria fornendo così il metodo di indagine più potente sia per lo studio dei cristalli che per quello dei raggi X.

Infatti dalla scoperta di Laue fino ad oggi sono state investigate con tale metodo le strutture cristalline di numerose sostanze, tanto che ormai si conosce la disposizione degli atomi nel reticolato cristallino anche per parecchi casi di notevole complicazione.

D'altra parte l'esperienza di Laue ci offre anche un metodo comodo e preciso per la misura delle lunghezze d'onda dei raggi X e ci dà con ciò la possibilità di farne la spettroscopia.

La disposizione sperimentale più frequentemente usata per gli scopi spettroscopici è stata ideata dai Bragg (padre e figlio). Essa è basata sulle seguenti osservazioni. Consideriamo (fig. 41) un cristallo tagliato parallelamente ad una faccia cristallina *aa*. I suoi atomi saranno disposti in piani successivi e equidistanti *aa*, *a'a'*, *a''a''*, ...

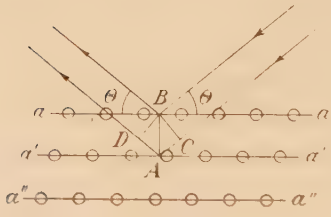

Fig. 41.

Supponiamo ora che una onda piana di raggi X investa il nostro cristallo. Ciascuno dei detti piani del cristallo rifletterà allora quest'onda, per modo che nella direzione dei raggi riflessi si sovrapporranno i treni di onde piane riflesse sui piani del cristallo a differente profondità. Perchè tutti questi treni

d'onde riflesse si rinforzino per interferenza occorre naturalmente che la differenza tra i cammini ottici di due treni d'onde che si sono riflessi sopra due piani successivi del cristallo sia un multiplo intero $n\lambda$ della lunghezza d'onda. Orà tale differenza di cammino risulta dalla fig. 41 data da $\overline{AC} + \overline{AD} = 2AC = 2AB \sin\theta = 2d \sin\theta$, dove con d si rappresenta la distanza fra due piani cristallini successivi e con θ l'inclinazione dei raggi incidenti sopra la faccia cristallina (complemento dell'angolo di incidenza). La condizione perchè si abbia interferenza è dunque

$$n\lambda = 2d \sin\theta. \tag{1}$$

Se questa condizione (detta condizione di Bragg) è verificata si avrà dunque una riflessione particolarmente intensa; altrimenti i treni d'onde riflesse sui piani cristallini a differente profondità avranno fasi discordanti e si distruggeranno per interferenza. Concludiamo dunque che i raggi X di una data lunghezza d'onda si riflettono sopra una faccia cristallina solo quando l'inclinazione θ dei raggi incidenti sopra la faccia abbia uno dei valori che si ricavano da (1) dando ad n i valori interi 1, 2, 3,... Avremo così una riflessione (di primo ordine) sotto un angolo θ_1 dato da $\sin\theta_1 = \lambda/2d$, una riflessione (di secondo ordine) sotto un angolo θ_2 tale che

$$\sin\theta_2 = 2\lambda/2d, \text{ ecc...}$$

Vediamo ora come, in base alla legge di Bragg, si possa costruire uno spettrografo per raggi X.

L'apparecchio è costituito (fig. 42) da una fenditura F avente le ganasce di piombo (poichè questo metallo è assai opaco per i raggi X) dalla quale penetra nell'apparecchio un sottile fascio di raggi X che vanno a cadere sopra un cristallo C il quale è montato in modo da poter rotare attorno ad un asse verticale A (di cui

si vede la traccia nella figura) che giace sopra la faccia del cristallo esposta ai raggi. Una scatola cilindrica di piombo avente A come asse serve a proteggere lo spettrografo dai raggi X diffusi nella stanza. Sulla sua parete interna è avvolta in pp una pellicola fotografica.

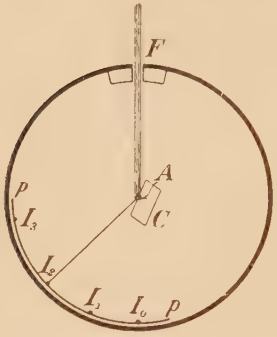

Fig. 42.

Supponiamo ora di imprimere al cristallo C un lento movimento di rotazione attorno ad A (per solito si ricorre perciò ad un meccanismo ad orologeria) ed ammettiamo per un momento che il fascetto di raggi che entra dalla fenditura sia monocromatico, di lunghezza d'onda λ. Durante la rotazione del cristallo l'angolo θ di inclinazione del fascio di raggi sopra la faccia cristallina varia continuamente.

Quando l'angolo θ traversa quei valori per cui si hanno, conformemente ad (1), le riflessioni dei diversi ordini, il fascetto di raggi X si rifletterà ed andrà a segnare sulla pellicola una riga verticale molto sottile (se la fenditura è molto sottile). Così che noi troveremo sulla pellicola una intensa immagine in I_0 che corrisponde ai raggi che hanno traversato il cristallo senza riflettersi ed una successione di immagini più deboli I_1, I_2,... che corrispondono alle riflessioni dei diversi ordini. Naturalmente se i raggi X invece che monocromatici fossero costituiti da un miscuglio di radiazioni di differenti lunghezze d'onda si troverebbero invece diversi spettri, uno del primo ordine, uno del secondo ecc. costituito ciascuno da tante righe quante sono le radiazioni monocromatiche che costituiscono i raggi X. È chiaro come dalla posizione di una di tali righe si possa

subito dedurre, conoscendo le dimensioni dell'apparecchio, l'inclinazione ϑ dei raggi che la hanno prodotta e quindi, per mezzo della (1) la lunghezza d'onda di questa riga. La costante d che figura in quella formula può dedursi, conoscendo la struttura del cristallo e il numero di Avogadro.

Noi ci accontentiamo di questi brevi cenni sopra i metodi di misura delle lunghezze d'onde dei raggi X, rimandando per notizie ulteriori alle opere speciali.

Osserviamo solo che quando interessi avere una misura dell'intensità delle diverse righe conviene ricorrere per rivelarle invece che al metodo fotografico ora descritto ad una camera di ionizzazione. Inoltre se i raggi di cui si vuole lo spettro hanno lunghezza d'onda considerevole (maggiore di 4 o 5 $\AA$) essi sono fortemente assorbiti dall'aria, per modo che è necessario fare il vuoto nello spettrografo.

I limiti di lunghezza d'onda per cui il metodo descritto è applicabile vanno da un limite superiore di circa 20 $\AA$ determinato dalla difficoltà di trovare cristalli formati regolarmente che abbiano la costante $d > 10$ $\AA$, (si osservi che dalla (1) risulta subito $\lambda \leq 2d$) ad un limite inferiore di circa 0,05 A, dovuto specialmente alla circostanza che le radiazioni di piccolissima lunghezza d'onda si riflettono con intensità debolissima.

§ 2. **I livelli Röentgen.** — Abbiamo visto nel § 9 (Cfr. tabella a pag. 209) che gli elettroni di un atomo pesante nel suo stato normale si dispongono attorno al nucleo in gruppi od anelli elettronici (anello K, L, M) caratterizzati ciascuno da un diverso valore, 1, 2, 3, del quanto totale n. Quando l'atomo entra a far parte di una combinazione chimica oppure dallo stato di gas vapore monoatomico, in cui esso può praticamente considerarsi come isolato, passa a costituire un liquido op-

pure un solido, la disposizione dei suoi elettroni appartenenti agli anelli più esterni resta profondamente perturbata dell'azione degli atomi circostanti; invece gli elettroni degli anelli più interni restano in un certo senso protetti da quelli esterni per modo che essi poco o nulla risentono della perturbazione dovuta agli altri atomi; per modo che le proprietà di un atomo possono opportunamente dividersi in due categorie:

Proprietà periferiche, determinate prevalentemente dall'azione degli elettroni più esterni e che vengono quindi sostanzialmente influenzate dal legame chimico. A questa categoria appartengono in primo luogo gli spettri ottici che, come abbiamo visto sono dovuti sostanzialmente agli elettroni di valenza.

Proprietà centrali, che sono invece dipendenti dall'azione degli elettroni più vicini al nucleo e che sono perciò quasi indipendenti dalle combinazioni chimiche di cui l'atomo può entrare a far parte oppure dall'appartenere esso ad un corpo solido liquido o gassoso. L'esempio più tipico di questa seconda categoria ci è dato dagli spettri dei raggi X, che sono prodotti dai movimenti degli elettroni degli anelli più interni.

Se dunque consideriamo un elettrone non molto lontano dal nucleo, la forza agente su di esso potrà al solito considerarsi come dovuta ad una carica elettrica $Z_{eff}e$, concentrata nel nucleo, di grandezza data dalla (1), Cap. VI. Siccome poi l'elettrone è molto vicino al nucleo, la costante α che esprime l'azione di schermo degli altri elettroni avrà valore abbastanza piccolo, per modo che la carica elettrica efficace sarà di poco più piccola della carica nucleare. Ora l'energia di una orbita elettronica può rappresentarsi, se si trascura la perturbazione dovuta al momento intrinseco elettronico, con la (32), Cap. VI

$$w_{nk} = -\frac{Rh}{n^2} Z^2_{eff}(n, k). \tag{2}$$

Nel riscrivere questa formula abbiamo messa in evidenza la dipendenza di Z_{eff} dai numeri quantici n, k che determinano la forma dell'orbita. Precisamente $Z_{\text{eff}}\ (n, k)$ è tanto più piccolo quanto maggiore è n e ciò perchè ad n grande corrispondono orbite lontane dal nucleo sulle quali è naturalmente maggiore l'azione di schermo degli altri elettroni; fissato n, Z_{eff} decresce col crescere di k e ciò perchè le orbite che hanno k piccolo, avendo grande eccentricità, penetrano fino molto presso al nucleo, dove l'azione di schermo è assai piccola.

Secondo la (2) gli elettroni di quanto totale n possono avere n energie differenti corrispondentemente agli n valori 0, 1, 2,..., $n-1$ che può prendere il quanto azimutale k.

Se però si tiene conto della perturbazione dovuta al momento magnetico elettronico si trova anche in questo caso, come abbiamo visto al § 5, Cap. VI, per il caso analogo dei metalli alcalini (Cfr. fig. 32, pag. 199) che tutti questi livelli energetici, ad eccezione di quelli aventi $k = 0$, sono in realtà doppi, corrispondentemente alle due possibili orientazioni (parallela ed antiparallela) del momento intrinseco elettronico rispetto al suo momento orbitale. Se, come si è fatto al § 7, Cap. VI, per il caso dei metalli alcalini, indichiamo con j la quantità di moto areale dell'elettrone (misurata al solito nell'unità $h/2\pi$) troviamo che essa, conformemente a (26), (26)', Cap. VI, può prendere, secondo le due orientazioni dell'elettrone, i valori

$$(3)\qquad \begin{cases} j = k \pm \dfrac{1}{2} & \text{per} \quad k > 0 \\ j = \dfrac{1}{2} & \text{per} \quad k = 0. \end{cases}$$

Si osservi che, dato n, k può prendere n valori diversi 0, 1, 2, $n-1$; per ciascuno di questi, ad eccezione

del primo, j può prendere due valori. Abbiamo dunque $2n+1$ energie differenti per gli elettroni di quanto totale n. Ciò è mostrato nella fig. 43 dove sono rappresentate schematicamente le energie degli elettroni K, L, M.

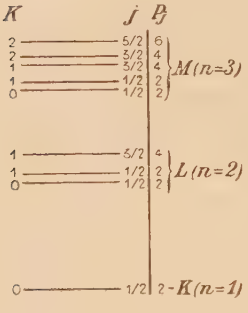

Fig. 43.

Il numero scritto alla sinistra del tratto orizzontale che rappresenta un livello energetico è il quanto azimutale k e quello scritto a destra il quanto radiale j. A destra di quest'ultimo è scritto il numero $P_j = 2j+1$ che, conformemente alla (28), Cap. VI, e al principio di esclusione di Pauli, rappresenta il massimo numero di elettroni che possono trovarsi nel livello energetico corrispondente.

Ora se si tratta di un elemento pesante, risulta dalla tabella di pag. 209 che gli anelli elettronici K, L, M, conterranno il numero massimo di elettroni che essi possono contenere conformemente al principio di esclusione; quindi l'anello K contiene 2 elettroni; l'anello L ne contiene 8, e precisamente 2 nel livello inferiore, 2 nel livello intermedio e 4 nel livello superiore; l'anello M ne contiene 18 e precisamente 2, 2, 4, 4, 6 nei suoi cinque livelli a partire dal più basso. Se invece si considerano atomi leggeri oppure anelli elettronici di quanto totale un po' elevato (Anelli O, P, Q...) si vede dalla tabella di pag. 209 che il numero massimo degli elettroni non è sempre raggiunto e vi sono ancora dei livelli energetici incompleti. Si può vedere però che ciò accade solo per livelli energetici in cui gli elettroni sono legati poco stabilmente mentre il caso tipico dei raggi Röentgen corrisponde agli elettroni legati in anelli elettronici completi; noi ci limiteremo generalmente allo studio di questo caso.

§ 3. **Spettro continuo e spettro caratteristico.** — Se si esamina con uno spettrografo per raggi Röentgen la radiazione emessa da un ordinario tubo a raggi X, si trova che essa è costituita da due diversi tipi di radiazioni:

a) Lo spettro caratteristico, che è costituito da un certo numero di righe spettrali (analoghe alle righe ottiche) che hanno frequenze che dipendono unicamente dalla sostanza di cui è costituito l'anticatodo.

b) A questo spettro di righe è sovrapposto uno spettro continuo. L'origine dello spettro continuo è da ricercare nel fatto che gli elettroni che costituiscono i raggi catodici, urtando l'anticatodo, vengono da questo deviati e frenati subendo delle accelerazioni irregolari. A queste accelerazioni corrisponde, secondo la teoria elettromagnetica dell'irraggiamento, l'emissione di radiazione; e siccome il frenamento degli elettroni è un fenomeno non periodico la radiazione emessa ha essa pure un carattere aperiodico e costituisce dunque uno spettro continuo.

Questa teoria classica dell'emissione dello spettro continuo deve essere integrata coi risultati della teoria dei quanti. Da questa risulta che se un elettrone catodico che abbia l'energia cinetica w, produce l'emissione di un quanto di luce di frequenza ν, l'energia di questo $h\nu$ dovrà essere evidentemente minore di w. Si trova dunque che la frequenza della radiazione emessa da un elettrone di energia cinetica w non potrà in alcun caso superare il limite

$$\nu_0 = \frac{w}{h}$$

che è detto *frequenza limite*. Se con V indichiamo la differenza di potenziale applicata al tubo a raggi X, la

energia w degli elettroni sarà eV, e quindi la frequenza limite risulta espressa da

$$\nu_0 = \frac{eV}{h}. \tag{4}$$

Così p. e. se il potenziale applicato al tubo è di 30.000 volt, cioè di 100 u. e. s. risulta dalla (4) $\nu_0 = 7{,}3.10^{18}$ che corrisponde ad una lunghezza d'onda

$$\frac{3.10^{10}}{7{,}3.10^{18}} = 4{,}1.10^{-9}\ \text{cm}, \quad \text{cioè } 0{,}41\,\mathring{A}.$$

I raggi di minima lunghezza d'onda che possono essere emessi da quel tubo hanno dunque lunghezza di onda di 0,41 $\mathring{A}$. Se si volesse un tubo che possa emettere radiazioni di 0,2 $\mathring{A}$, il potenziale ad esso applicato dovrebbe invece essere per lo meno di 62.000 volt.

L'esperienza conferma pienamente queste deduzioni teoriche; si trova infatti che lo spettro continuo emesso da un tubo alimentato con potenziale costante cessa bruscamente ad una frequenza ν_0 legata al potenziale V dalla relazione (4). Tale relazione è tanto bene verificata, che essa ci fornisce un metodo di notevole precisione per la misura della costante h.

Da quanto si è detto risulta in particolare la necessità di applicare al tubo dei potenziali molto elevati se si vuole che esso emetta radiazioni di piccola lunghezza d'onda (o, come si dice, radiazioni dure); anzi, se si vuole che la radiazione di una data lunghezza d'onda venga emessa con considerevole intensità, conviene applicare al tubo dei potenziali alquanto superiori al minimo necessario secondo la formula (4).

In base a queste considerazioni e al principio di corrispondenza Kramers ha potuto costruire una teoria dello spettro continuo che rende conto in modo soddi-

sfacente dei fatti sperimentali e in particolare dell'intensità dello spettro continuo.

§ 4. **Le serie Röentgen.** — Passiamo ora ad esaminare lo spettro caratteristico. Per comprendere chiaramente la sua origine osserviamo che quando si ionizza un atomo per urto con un elettrone di qualche decina di volt, l'elettrone strappato all'atomo è uno degli elettroni più esterni che sono legati con poca energia. Se invece si urta un atomo con un elettrone di qualche decina di migliaia di volt (quali sono gli elettroni catodici dei tubi a raggi X) la particella urtante possiede energia sufficiente per strappare dall'atomo uno degli elettroni appartenente agli anelli elettronici profondi. Accadrà così che dagli atomi dell'anticatodo di un tubo a raggi X verranno spesso strappati, per effetto del bombardamento catodico, degli elettroni appartenenti agli anelli elettronici più interni.

Consideriamo, per fissare le idee, un atomo che abbia perduto in questo modo uno dei due elettroni dell'anello K.

Finchè l'anello K conteneva due elettroni, gli elettroni degli anelli superiori non potevano cadere sopra l'anello K perchè, per il principio di Pauli, tale anello può contenerne al massimo due. Quando invece l'anello K ha perso uno dei suoi elettroni, resta libero in esso un posto che può venire occupato da uno degli elettroni degli anelli superiori L, M, N,...

L'energia che si libera in questo passaggio viene emessa come radiazione, e la sua frequenza si calcola al solito dividendo per h l'energia che si è liberata. In generale possiamo dunque descrivere il processo dell'emissione dello spettro caratteristico al modo seguente: L'urto dell'elettrone catodico ionizza un atomo dell'anticatodo strappandogli un elettrone profondo

(sia n il suo quanto totale); un elettrone meno profondo del primo (sia $n' > n$ il suo quanto totale) va ad occupare il posto restato libero. La differenza di energia che viene così a liberarsi risulta data (2) da

$$\Delta w = Rh\left(\frac{Z^2_{\text{eff}}}{n^2} - \frac{Z'^2_{\text{eff}}}{n'^2}\right)$$

dove con Z_{eff} e Z'_{eff} si sono indicati i numeri atomici efficaci (generalmente diversi fra di loro) relativi alle due orbite n ed n'. Tale differenza di energia viene irradiata con frequenza

(5) $$\nu = \frac{\Delta w}{h} = R\left(\frac{Z^2_{\text{eff}}}{n^2} - \frac{Z'^2_{\text{eff}}}{n'^2}\right).$$

Se in questa formula si pone $n = 1$, $n' = 2, 3, 4...$ si ottengono le righe della serie K, che viene dunque emessa quando un elettrone cade da un anello superiore sopra l'anello K; ponendo invece $n = 2$, $n' = 3, 4, 5$, si trovano le righe di un'altra serie, più molle della serie K e detta serie L; un'altra serie, la serie M, corrisponde a porre $n=3$, $n'=4, 5...$ e così di seguito. Si osservi anche che siccome i livelli $L, M, N...$, sono multipli (Cfr. fig. 42, pag. 242) anche le righe di queste serie sono multiple. Le combinazioni possibili tra i vari livelli risultano tenendo presente la seguente regola di selezione (analoga a quella valida per i metalli alcalini): sono possibili soltanto quei salti quantici per cui K varia di ± 1 e j di ± 1 oppure di 0. Si trova così p. e. che la prima riga della serie K detta K_γ, la cui frequenza si ottiene ponendo in (5) $n=1$, $n'=2$ (salto di un elettrone L sopra l'anello K) è doppia; ciò risulta dal fatto che (fig. 42) l'anello K è semplice e quello L è triplo; si dovrebbero dunque avere tre combinazioni possibili; una di queste però è proibita dalle regole di selezione (il quanto k in-

fatti per una di essa non varierebbe) e perciò ne restano possibili due soltanto.

La frequenza della K_α risulta da (5)

$$\nu_{K\alpha} = R(Z^2_{\text{eff}} - Z'^2_{\text{eff}}/4).$$

Trattandosi di anelli molto profondi Z_{eff} e Z'_{eff} sono entrambi assai prossimi a Z; si trova effettivamente che essi possono porsi eguali a $Z - 1$ e si trova così

$$\nu_{K\alpha} = \frac{3}{4} R(Z-1)^2. \tag{6}$$

In realtà come si è osservato, tale riga è costituita da due componenti assai vicine la cui separazione può calcolarsi da (25), Cap. VI, ponendo Z'_{eff} al posto di Z, 2 al posto di n ed 1 al posto di K; per modo che essa risulta

$$\Delta\nu = \frac{\pi^4 m e^8 Z'^4_{\text{eff}}}{2c^3h^5}. \tag{7}$$

A titolo di esempio calcoliamo la riga K_α del ferro. Il numero atomico di questo elemento è $Z = 26$; ricordando che $R = 109737$ numeri d'onda si trova da (6)

$$\nu_{K\alpha} = 5{,}14.10^7 \text{ numeri d'onda.}$$

Ponendo poi in (7) $Z'_{\text{eff}} = Z - 2 = 24$ per tener conto dello schermo dei due elettroni K si trova

$$\Delta\nu = 0{,}366 Z'^4_{\text{eff}} = 1{,}12.10^5 \qquad \text{n. d. o.}$$

In realtà si trova dalle misure che la riga K_α del ferro è una doppia le cui componenti hanno le lunghezze d'onda

$$1{,}932 \text{ e } 1{,}928 \, \mathring{A}$$

che corrispondono, in numeri d'onda, a

$$5{,}175.10^7 \quad \text{e} \quad 5{,}186.10^7.$$

Risulta dunque

$$\Delta\nu = 1{,}1.10^5.$$

Si vede che le formule (6) e (7) corrispondono con notevole accuratezza ai risultati sperimentali.

La formula (6) è detta, dal nome del suo scopritore, formula di Moseley. Su di essa notiamo una caratteristica differenza tra gli spettri ottici e gli spettri dei raggi X. Abbiamo visto infatti che gli spettri ottici cambiano completamente di struttura quando si passa da un elemento al successivo e l'unica regolarità che in essi si riscontra è una dipendenza periodica dal numero atomico corrispondente alla periodicità delle proprietà chimiche. Dalle formule (6) e (7) e dalle analoghe che si potrebbero scrivere per le altre righe dello spettro Röentgen risulta invece per tali spettri una dipendenza del tutto regolare della frequenza dal numero atomico; per modo che se p. e. si disegna un grafico riportando in ordinate i numeri atomici e in ascisse le frequenze si trovano delle curve di aspetto assai regolare e senza alcun carattere di periodicità. La ragione di questo fatto è da ricercare nella circostanza che gli spettri ottici sono dovuti all'azione degli anelli elettronici più esterni, mentre quelli Röentgen dipendono invece dagli anelli più interni. Ora risulta dalla tabella di pag. 209 che mentre gli anelli più esterni sono in continuo mutamento, gli anelli interni raggiungono invece già per numeri atomici abbastanza piccoli la loro struttura definitiva che conservano poi per tutto il sistema periodico. Così, p. e., gli anelli K ed L per $Z \geq 10$ hanno sempre la stessa struttura.

Queste proprietà dei raggi X hanno trovato tra l'altro negli ultimi anni una importante applicazione alla identificazione e alla scoperta di elementi ancora sconosciuti. Infatti supponiamo di avere il sospetto che in una miscela sia contenuto un elemento di numero atomico Z, ancora non scoperto. Per mezzo delle formule (6), (7) e di altre formule analoghe si può allora calcolare lo spettro X di tale elemento. Si pone allora la miscela come anticatodo in un tubo a raggi X e se ne rileva lo spettro. Se questo contiene effettivamente le righe calcolate vuol dire che la miscela contiene effettivamente l'elemento Z; anzi l'intensità del suo spettro dà anche una misura della percentuale di tale elemento presente nella miscela e serve di guida preziosa per isolarlo allo stato puro.

La potenza di questo metodo è dimostrata dal fatto che col suo aiuto è ormai riuscito in pochi anni di colmare quasi tutte le lacune che ancora restavano nel sistema periodico degli elementi.

§ 5. **Assorbimento dei raggi X.** — Quando un fascio di raggi X investe un corpo, una parte della sua energia viene assorbita e trasformata da questo.

Questo assorbimento è accompagnato da una diffusione di raggi X in tutte le direzioni; l'energia di questi raggi X secondari è ottenuta a spese dell'energia dei raggi primari.

Nei raggi X secondari possiamo distinguere due tipi di radiazione ben differenti tra di loro:

I raggi X diffusi che hanno lunghezza d'onda eguale o pochissimo inferiore a quella dei raggi primari (Cfr. §§ 4, 5, Cap. IV) e i raggi di fluorescenza che hanno frequenza eguale alle frequenze dello spettro caratteristico del corpo colpito dai raggi primari, sempre però di frequenza minore a quella dei raggi primari.

Nel Cap. IV, §§ 4 e 5, abbiamo studiata la teoria della diffusione dei raggi X; il meccanismo della fluorescenza è invece il seguente. Sia ν la frequenza dei raggi primari; l'energia di un loro quanto sarà allora $h\nu$; un tale quanto potrà strappare da un atomo del corpo colpito da esso un elettrone che sia legato con energia non superiore ad $h\nu$. Se la frequenza ν è sufficientemente grande, potrà allora venir strappato dall'atomo per effetto fotoelettrico un elettrone appartenente agli anelli elettronici interni dell'atomo. Gli elettroni degli anelli superiori potranno allora andare ad occupare il posto lasciato libero dall'elettrone strappato per effetto fotoelettrico e a questo processo è legata l'emissione dello spettro caratteristico.

Si può dunque concludere che l'energia perduta dai raggi primari viene utilizzata in due modi differenti. Una parte serve a produrre la diffusione (effetto Compton) e una parte a strappare fotoelettricamente degli elettroni dagli anelli interni degli atomi del corpo; una conseguenza secondaria di questo è, come si è visto, la emissione dello spettro caratteristico per fluorescenza.

Se con I si indica l'intensità dei raggi primari, la quantità di essa che viene assorbita dall'unità di massa di una certa sostanza può porsi eguale a

$$\sigma I,$$

dove σ è una costante che dipende dalle sostanze e dalla frequenza della radiazione primaria e che si dice coefficiente di assorbimento massico (perchè riferito all'unità di massa). Se con ε indichiamo la densità della sostanza il suo coefficiente di assorbimento riferito all'unità di volume sarà $\sigma\varepsilon$. La conoscenza di σ permette di calcolare come diminuisce l'intensità I traversando un dato spessore della sostanza.

Supponiamo p. e. che i nostri raggi si propaghino parallelamente all'asse x e sia I la loro intensità sopra il piano di ascissa x. La massa contenuta in uno straterello di spessore dx ed area 1 è δdx, e quindi l'energia diffusa in esso sarà

$$I\sigma\delta dx.$$

Questa energia misura evidentemente la diminuzione che subisce l'intensità I traversando lo straterello dx; si ha dunque

$$dI = -\sigma\delta I dx.$$

Integrando questa equazione si trova

$$I = I_0 e^{-\sigma\delta x} \tag{8}$$

dove I_0 è una costante d'integrazione che rappresenta l'intensità corrispondente ad $x = 0$. Si vede dunque che la intensità dei raggi decresce esponenzialmente, mentre questi penetrano nella sostanza.

Corrispondentemente al fatto che l'energia sottratta ai raggi primari viene in parte utilizzata a produrre la diffusione e in parte a produrre l'effetto fotoelettrico, possiamo decomporre il coefficiente d'assorbimento nella somma di due addendi:

$$\sigma = \mu + \gamma. \tag{9}$$

Il primo di questi, μ, rappresenta l'energia diffusa e si dice coefficiente di diffusione ed il secondo γ rappresenta l'energia utilizzata a produrre l'effetto fotoelettrico e si dice coefficiente di fluorescenza.

Del coefficiente di diffusione μ ci siamo già occupati nel Cap. VI, § 4; il suo andamento è rappresentato dal grafico della fig. 14, pag. 95. Si osservi in particolare che, almeno in un certo intervallo di frequenze, esso è bene rappresentato dalla formula [(6), Cap. IV] di

Thomson, secondo la quale esso non dipende dalla frequenza.

Quanto alla dipendenza del coefficiente γ dalla frequenza osserviamo che se il quanto $h\nu$ della radiazione primaria è minore dell'energia di legame p. e. degli elettroni dell'anello K, (tale energia come risulta da (2), è $-w_{10}$) questi elettroni non potranno essere strappati per effetto fotoelettrico dall'atomo; se invece $h\nu$ supera tale energia si avrà tale possibilità. Corrispondentemente a ciò dobbiamo attendere che per la frequenza

$$\nu_K = -\frac{W_{1,0}}{h} \tag{10}$$

si abbia una discontinuità nel coefficiente di fluorescenza che corrisponde all'energia usata per ionizzare l'anello K. Analoghe discontinuità si hanno naturalmente anche in corrispondenza di tutti gli altri livelli energetici degli elettroni del nostro atomo. Il grafico della fig. 44 rappresenta schematicamente l'andamento del coefficiente γ in funzione della frequenza; in esso si vede la discontinuità corrispondente al livello K e le tre discontinuità corrispondenti ai tre livelli L.

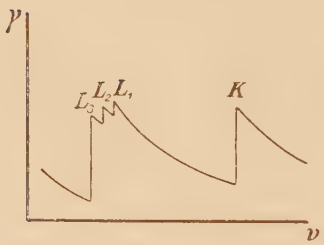

Fig. 44.

Si osservi in particolare che per produrre p. e. la emissione per fluorescenza della serie K occorre ionizzare l'anello elettronico K e perciò la frequenza dei raggi primari deve essere maggiore della frequenza (10) per cui si ha la discontinuità K d'assorbimento. Per questa ragione la frequenza (10) si dice anche limite di eccitazione della serie K.

Il coefficiente di fluorescenza nell'intorno della discontinuità K può rappresentarsi bene con la formula

$$(11) \qquad \gamma_\nu = \begin{cases} 0{,}1.10^{30}\mathfrak{N}Z^4\nu^{-3} & \text{per } \nu < \nu_K \\ 0{,}6.10^{30}\mathfrak{N}Z^4\nu^{-3} & \text{per } \nu > \nu_K \end{cases}$$

dove $\mathfrak{N}$ è il numero di atomi contenuto nell'unità di massa.

Questa formula fu in parte giustificata teoricamente dai lavori di Kramers. Si noti in particolare che da essa risulta che il coefficiente d'assorbimento cresce rapidamente al crescere del numero atomico e diminuisce rapidamente al crescere della frequenza.

A titolo di esempio calcoliamo il coefficiente di assorbimento del ferro per raggi X della lunghezza d'onda di 1 $\mathring{A}$. Per il Fe si ha $Z = 26$; il peso atomico è poi $M = 55{,}84$. Il numero $\mathfrak{N}$ degli atomi contenuti in un grammo si ottiene dividendo il numero di Avogadro, cioè $6{,}06.10^{23}$, per il peso atomico. Esso risulta dunque nel nostro caso

$$\mathfrak{N} = 1{,}08.10^{22}.$$

Per mezzo della (6), Cap. IV, si può senz'altro calcolare il coefficiente di diffusione; esso risulta

$$\mu = \frac{8\pi e^4 \mathfrak{N} Z}{3c^4 m^2} = 0{,}18.$$

Per poter calcolare anche il coefficiente di fluorescenza dobbiamo conoscere la frequenza ν_K per vedere se, nel caso nostro, si deve applicare la prima o la seconda delle (11).

Ora si trova per il Fe che il limite d'assorbimento K si ha per la lunghezza d'onda $\lambda_K = 1{,}74$ $\mathring{A}$ ossia nel caso nostro, avendo $\lambda = 1$ $\mathring{A}$ dobbiamo applicare la seconda delle (11). La frequenza ν che corrisponde alla lunghezza

d'onda di $1\,\bar{\bar{A}}$ è $\nu = 3.10^{18}$. Si ricava dunque dalla seconda delle (11)

$$\gamma = \frac{0{,}6.10^{30} \cdot 1{,}08.10^{22} \cdot 26^4}{(3.10^{18})^3} = 110.$$

In questo caso dunque il coefficiente di diffusione è praticamente trascurabile e si può scrivere, in conformità di (9), $\sigma = 110$; per frequenze molto grandi si troverebbe invece che la diffusione rappresenta la parte principale dell'assorbimento totale.

Capitolo VIII.

Spettri di bande.

§ 1. **Livelli energetici delle molecole.** — In questo capitolo vogliamo svolgere brevemente la teoria degli spettri delle molecole i quali, per la loro struttura caratteristica hanno preso, come è noto, il nome di spettri di bande.

Ricordiamo anzitutto che esistono due tipi distinti di bande; quelle dello spettro visibile ed ultravioletto che consistono in aggruppamenti fittissimi di righe che si addensano in vicinanza della così detta testa della banda; tali bande sono per solito aggruppate in sistemi di bande (fig. 45) costituiti da un numero variabile di bande. Esse possono essere sfumate verso il rosso oppure verso il violetto secondo che la loro testa è posta, rispetto alla banda, dalla parte violetta oppure da quella rossa; p. e. le cinque bande disegnate nella fig. 45 sono sfumate verso il rosso.

Fig. 45.

Un secondo tipo di bande è costituito dalle così dette bande infrarosse che sono formate da aggruppamenti di righe aventi tra di loro differenza di frequenza costante e che si osservano per solito in assorbimento. Nelle bande infrarosse manca naturalmente la testa della banda.

Per costruire la teoria degli spettri di bande dobbiamo cercare anzitutto una espressione per i livelli

energetici delle molecole. In questa ricerca ci limiteremo al caso delle molecole biatomiche.

Una molecola biatomica è costituita dai nuclei dei due atomi e da un certo numero di elettroni; siccome la massa dei nuclei è molto maggiore di quella degli elettroni, il moto di questi ultimi sarà generalmente assai più celere di quello dei nuclei; così che, in prima approssimazione, si potranno considerare i nuclei fissi e gli elettroni mobili attorno ad essi. Anche in questo caso, come per quello degli atomi, gli elettroni potranno descrivere solo dei moti quantisticamente privilegiati per modo che, corrispondentemente ad essi, si avrà una successione di livelli energetici. Indichiamo con

$$W_e$$

l'energia di uno di questi (l'indice e serve ad indicare che tale energia dipende dal moto degli elettroni). Calcoliamo ora quale è il contributo all'energia della molecola dovuta al movimento dei nuclei. Per far questo osserviamo che i due nuclei sono mantenuti ad una certa distanza uno dall'altro da una forza quasi elastica. Il loro movimento può perciò essere duplice: un moto di oscillazione di frequenza ν_0 in cui la distanza tra i due nuclei varia periodicamente, ed un moto di rotazione.

In prima approssimazione noi considereremo questi due movimenti come indipendenti e li quantizzeremo separatamente. Ora noi abbiamo già visto al § 6, Cap. V, la quantizzazione di un oscillatore e di un rotatore e abbiamo dedotte le espressioni (18) e (19), Cap. V, per le energie degli stati stazionari di questi due sistemi. L'energia della nostra molecola potrà dunque scriversi come somma dell'energia W_e del moto elettronico e delle energie (18) e (19), Cap. V, degli stati sta-

zionari relativi alla oscillazione e alla rotazione dei due nuclei. Essa sarà dunque:

$$(1) \qquad W = W_e + nh\nu_0 + \frac{h^2m^2}{8\pi^2J}$$

dove n ed m sono numeri interi detti risp. numeri quantici di oscillazione e di rotazione e J è il momento di inerzia della molecola.

Si trova di regola che dei tre addendi che costituiscono W, il termine elettronico è il più grande, poi viene quello oscillatorio e da ultimo quello rotatorio. Consideriamo ora un altro livello energetico della molecola ed indichiamo con degli accenti le grandezze che si riferiscono ad esso. Potremmo allora scrivere che l'energia W' di questo secondo stato quantico è data da

$$(2) \qquad W' = W'_e + n'h\nu'_0 + \frac{h^2m'^2}{8\pi^2J'}.$$

Si osservi in particolare che se il secondo stato quantico corrisponde ad un tipo di movimento elettronico differente dal primo W'_e sarà differente da W_e; e siccome la distanza alla quale i due nuclei si trovano in equilibrio (e quindi anche il momento di inerzia J della molecola) e la forza elastica che agisce su di essi quando si allontanano dalla posizione di equilibrio (e quindi anche la frequenza ν_0 delle loro oscillazioni) dipendono anche dal tipo del movimento elettronico, possiamo concludere che se il movimento elettronico è differente nei due stati quantici si avrà anche $\nu'_0 \neq \nu_0$, $J' \neq J$. Se invece nei due stati quantici il moto elettronico resta lo stesso e variano solamente i numeri quantici di oscillazione e di rotazione si avrà $W'_e = W_e$, $\nu'_0 = \nu_0$, $J' = J$.

Per calcolare le frequenze delle righe che la nostra molecola può emettere dobbiamo al solito formare la differenza dei due livelli energetici (1) e (2) e dividerla

per h; si trova così

$$(3) \qquad \nu = \frac{W'_e - W_e}{h} + n'\nu'_0 - n\nu_0 + \frac{hm'^2}{8\pi^2 J'} - \frac{hm^2}{8\pi^2 J};$$

occorre ancora tenere presente la seguente regola di selezione: per il quanto di rotazione m sono permessi soltanto quei salti per i quali si ha $m' = m \pm 1$ oppure $m' = m$.

Dobbiamo ora distinguere due casi secondo che nel salto quantico varia oppure no il tipo di movimento elettronico.

Nel primo caso il termine elettronico $W'_e - W_e$ nell'espressione di ν sarà diverso da zero; nel secondo invece esso si annullerà. Siccome ora risulta da quanto si è detto che questo è il termine preponderante in ν concludiamo che, secondo che esso è presente oppure assente, verrà a variare l'ordine di grandezza di ν; si trova precisamente che nel primo caso si ha per solito luce visibile od ultravioletta, nel secondo si ha invece radiazione infrarossa.

§ 2. **Struttura delle bande visibili e infrarosse.** — Considerando dapprima il caso che si abbia un cambiamento del moto elettronico (bande visibili e ultraviolette), osserviamo che, corrispondentemente alle tre possibilità $m' = m + 1$, $m' = m$, $m' = m - 1$, ogni banda verrà a dividersi in tre rami che prendono rispettivamente i nomi di ramo P, Q, R. Le frequenze delle righe di questi tre rami si deducono immediatamente da (3) e risultano

$$(4) \quad \begin{cases} P) \quad \nu = \dfrac{W'_e - W_e}{h} + n'\nu'_0 - n\nu_0 + \dfrac{h}{8\pi^2 J'} + \dfrac{hm}{4\pi^2 J'} + \left(\dfrac{h}{8\pi^2 J'} - \dfrac{h}{8\pi^2 J}\right) m^2 \\ Q) \quad \nu = \dfrac{W'_e - W_e}{h} + n'\nu'_0 - n\nu_0 + \left(\dfrac{h}{8\pi^2 J'} - \dfrac{h}{8\pi^2 J}\right) m^2 \\ R) \quad \nu = \dfrac{W'_e - W_e}{h} + n'\nu'_0 - n\nu_0 + \dfrac{h}{8\pi^2 J'} - \dfrac{hm}{4\pi^2 J'} + \left(\dfrac{h}{8\pi^2 J'} - \dfrac{h}{8\pi^2 J}\right) m^2 \end{cases}$$

L'insieme delle righe che corrispondono allo stesso valore di n e n' ed allo stesso salto elettronico, e che si ottengono da (4) dando ad m valori diversi, costituiscono una banda; l'insieme di tutte le bande che corrispondono allo stesso salto elettronico e che differiscono solo per gli stati di oscillazione costituiscono un sistema di bande.

La fig. 46 illustra la dipendenza della frequenza dal quanto di rotazione m. In ordinate è riportato m, in ascisse ν. Le tre curve che corrispondono ai tre rami della banda sono, come risulta dalle (4), tre parabole aventi eguale parametro. La dipendenza quadratica della frequenza da m fu osservata per la prima volta da Deslandres. Il caso disegnato nella figura corrisponde a $J' > J$; nel caso opposto le tre parabole avrebbero la concavità rivolta verso i valori crescenti di ν.

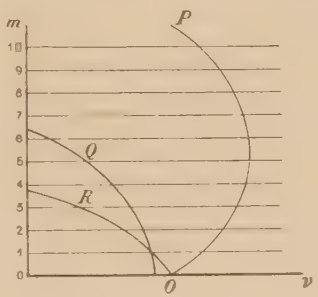

Fig. 46.

Le frequenze delle righe della banda sono le ascisse dei punti delle tre parabole che hanno ordinata intera. Si vede dunque subito che, corrispondentemente ai vertici delle due parabole P, Q si hanno due addensamenti delle righe, che corrispondono a teste di bande. Il caso disegnato nella fig. 46 ($J' > J$) corrisponde ad una banda sfumata verso il rosso; se fosse $J' < J$ si avrebbe invece una banda sfumata verso il violetto; empiricamente si osservano come abbiamo detto l'uno e l'altro caso.

La riga che corrisponde nei due rami P ed R ad $m = 0$ si dice riga zero della banda. Essa per solito manca per una ragione che qui non stiamo a spiegare, per modo che riesce assai facile riconoscere a colpo d'occhio la posizione che dovrebbe essere occupata da essa.

In realtà si osservano assai spesso delle bande di struttura alquanto più complicata di quella tipica qui descritta. Si trovano p. e. assai spesso delle bande in cui manca il ramo Q (tale mancanza può spiegarsi col principio di selezione) oppure delle bande che hanno più di tre rami ed una disposizione anomala delle loro righe che non corrisponde esattamente alla (4). Tali anomalie si spiegano per solito tenendo conto della perturbazione esercitata sul moto di rotazione dal moto elettronico e per il suo studio rimandiamo ad opere più speciali; ad esse rimandiamo anche per lo studio dei termini elettronici, che, pure essendosi sviluppato solo negli ultimi anni promette tuttavia di condurre a interessanti risultati.

Ci resta infine da occuparci brevemente delle bande infrarosse. Queste corrispondono, come si è detto, al caso in cui nel salto quantico non si ha variazione del moto elettronico; nella maggior parte dei casi poi il principio di selezione esclude i salti quantici per cui sia $m' = m$, per modo che si hanno soltanto le due possibilità $m' = m \pm 1$.

Per calcolare la frequenza delle righe di queste bande basta dunque porre in (3)

$$W'_e = W_e; \quad \nu'_0 = \nu'; \quad J' = J; \quad m' = m \pm 1.$$

Si trova

$$\nu = \nu_0(n' - n) + \frac{h}{8\pi^2 J}(1 \pm 2m). \tag{5}$$

Se diamo ad n e ad n' valori fissi e diamo ad m i successivi valori interi troviamo una successione di righe che hanno una dall'altra la differenza costante di frequenza

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J}. \tag{6}$$

Una tale successione di righe costituisce una banda infrarossa. Lo studio di queste bande ha una notevole importanza in quanto esso permette, per mezzo della (6), di calcolare il momento di inerzia J delle molecole nel loro stato normale, e quindi di dedurre la distanza tra i nuclei dei due atomi che costituiscono la molecola. Come esempio scegliamo il caso della molecola di HCl. Questa molecola emette delle bande infrarosse tra le cui righe si ha la differenza costante di frequenza

$$\Delta\nu = 6{,}3.10^{11}.$$

Dalla (6) si deduce dunque

$$J = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = 2{,}6.10^{-40}.$$

Da questo valore del momento di inerzia si può subito calcolare la distanza a cui si trovano i due nuclei del Cl e dell'H nella molecola di HCl. Infatti se con m_{Cl} ed m_H si indicano le loro masse e con d la distanza, il momento d'inerzia della molecola rispetto al suo centro di gravità risulta, con considerazioni elementari, dato da

$$J = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} d^2.$$

Siccome i pesi atomici dell'idrogeno e del cloro sono risp. 1 e 35,5 si ha da (7), Cap. I,

$$m_H = 1{,}66.10^{-24}; \quad m_{Cl} = 59.10^{-24}$$

risulta dunque

$$J = 1{,}61.10^{-24} d^2$$

e siccome abbiamo trovato $J = 2{,}6.10^{-40}$ risulta di qui

$$d = \sqrt{\frac{2{,}6.10^{-40}}{1{,}61.10^{-24}}} = 1{,}27.10^{-8} \text{ cm}.$$

Concludiamo dunque che i due nuclei della molecola di acido cloridrico sono situati alla distanza di

$$1{,}27.10^{-8} \text{ cm.}$$

Notiamo da ultimo una interessante relazione tra gli spettri di bande e l'isotopia. Osserviamo perciò che se uno degli atomi che costituiscono una molecola possiede degli isotopi la molecola verrà ad avere un momento di inerzia leggermente diverso secondo che al posto dell'atomo in questione si ha uno o l'altro dei suoi isotopi. Ciò porta naturalmente alla conseguenza che gli spettri di bande emessi dalla molecola risultano un po' differenti secondo che in essa entra uno o l'altro di tali isotopi. In numerosi casi si è potuto constatare spettroscopicamente una tale differenza, trovando risultati in ottimo accordo con quelli ottenuti per via diretta da Aston.

Capitolo IX.

La statistica della teoria dei quanti.

§ 1. **La legge di ripartizione di Boltzmann e gli stati quantici.** – Nei paragrafi 5 e 6 del Cap. I abbiamo studiato il problema generale della ricerca della distribuzione statistica di un insieme di sistemi (atomi o molecole) prendendo come base la meccanica classica. I risultati allora raggiunti si possono riassumere nella legge di ripartizione di Boltzmann (18), Cap. I, da cui si può dedurre il principio dell'equipartizione dell'energia e, per il caso particolare che si consideri la velocità di traslazione delle molecole, la legge di ripartizione delle velocità di Maxwell.

Vogliamo ora vedere quali modificazioni si debbono apportare a quelle considerazioni per effetto della teoria dei quanti. Osserviamo perciò che nelle considerazioni del Cap. I noi eravamo costretti, per poter definire la probabilità di una data distribuzione, ad introdurre una divisione arbitraria dello spazio delle fasi in cellette di dimensioni assai piccole in modo che lo stato di ogni molecola si considerava individuato dalla conoscenza della celletta entro cui si trovava il punto rappresentativo dello stato della molecola. Nella teoria dei quanti si ha invece naturalmente una discontinuità negli stati che i nostri sistemi possono assumere, poichè essi debbono sempre trovarsi in stati quantici; questa circostanza rende la statistica della teoria dei quanti assai più conseguente di quella basata sopra la meccanica classica.

Il primo problema che ci si presenta è il seguente: si abbia un numero assai grande di sistemi (atomi o molecole) che si possano trovare in differenti stati quantici aventi le energie

$$w_1, w_2, \dots, w_n, \dots \tag{1}$$

Trovare, per una data temperatura, quanti sistemi si trovano nello stato di energia w_1, quanti in quello di energia w_2, ecc.

Per comodità noi ammetteremo che tutti i livelli energetici (1) siano semplici; se dunque il nostro sistema avesse alcuni stati quantici aventi tutti la stessa energia, questi dovrebbero venir contati come tanti stati completamente distinti, per modo che nella (1) si avrebbero alcune delle w_i uguali tra di loro.

Indichiamo dunque con

$$\mathfrak{N}_1, \mathfrak{N}_2, \dots, \mathfrak{N}_n, \dots \tag{2}$$

il numero dei sistemi che si trovano rispettivamente negli stati w_1, w_2, w_n,... La conoscenza dei numeri (2) definisce completamente la distribuzione degli $\mathfrak{N}$ sistemi tra i vari stati quantici.

Per calcolare la distribuzione più probabile degli $\mathfrak{N}$ sistemi possiamo ora procedere in modo del tutto eguale a quello seguito al § 6, Cap. I. Dobbiamo anzitutto cercare il numero P dei modi nei quali è possibile realizzare la distribuzione (2). Ciò può farsi con metodo identico a quello seguito allora e si trova per P una espressione eguale [1] alla (13), Cap. I:

$$P = \frac{\mathfrak{N}!}{\mathfrak{N}_1! \, \mathfrak{N}_2! \, \mathfrak{N}_3! \dots} \tag{3}$$

[1] Anche in questa espressione della probabilità, come già per l'analoga (13), Cap. I, è contenuta l'ipotesi che tutti gli stati del sistema abbiano *a priori* eguale probabilità.

Dobbiamo dunque cercare per quali valori delle (2), P è massimo; e ciò tenendo presente che le variabili (2) sono vincolate dalle relazioni

$$(4)\quad \begin{cases} \Sigma \mathfrak{N}_i = \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 + \ldots + \mathfrak{N}_n + \ldots = \mathfrak{N} \\ \Sigma \mathfrak{N}_i w_i = \mathfrak{N}_1 w_1 + \mathfrak{N}_2 w_2 + \ldots + \mathfrak{N}_n w_n + \ldots = W \end{cases}$$

analoghe alle (14), Cap. I, e che esprimono rispettivamente che il numero totale delle molecole è $\mathfrak{N}$ e che la loro energia totale è W.

Questo problema di massimo è identico a quello trattato nel § 6, Cap. I, ed il risultato, conformemente alla (15), Cap. I, è, anche per questo caso,

$$(5)\quad \mathfrak{N}_i = A e^{-\beta w_i}$$

dove A e β sono delle costanti che possono determinarsi per mezzo delle due equazioni (4).

La costante β anche per questo caso, come già per quello classico (Cfr. (17), Cap. I) è legata alla temperatura assoluta dalla relazione

$$(6)\quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Ciò può riconoscersi nel modo più rapido osservando che per il principio di corrispondenza la legge di distribuzione (5) deve, al limite per grandi numeri quantici, venire a coincidere con la legge di distribuzione classica e quindi anche β deve avere il valore classico (6). Siccome però β è una costante essa avrà sempre tale valore che se ci si riferisce a stati quantici di numeri piccoli.

Tenendo conto di (6) la legge di ripartizione (5) può scriversi nella forma

$$(7)\quad \mathfrak{N}_i = A e^{-\frac{w_i}{kT}}$$

che risolve completamente il problema che ci eravamo proposti, siccome anche la costante A si determina subito ricorrendo alla prima delle (4).

Alla legge di ripartizione (7) che possiamo seguitare a chiamare, come l'analoga (18), Cap. I, legge di ripartizione di Boltzmann, si suole in parecchi casi dare una forma leggermente diversa. Nel caso che alcuni dei livelli energetici dei nostri sistemi siano eguali tra di loro, si considerano questi come un unico livello energetico al quale si attribuisce un « peso statistico » p_i eguale al numero degli stati quantici distinti che corrispondono tutti allo stesso livello energetico w_i. Con questa convenzione la (7) può scriversi nella forma

$$\mathfrak{N}_i = A p_i e^{-\frac{w_i}{kT}}. \tag{8}$$

Così abbiamo visto p. e. nel caso degli atomi che un livello energetico $w(n, k, J)$ definito dai numeri quantici n, K, J è in realtà (Cfr. (46), Cap. VI) da considerarsi come sovrapposizione di $2J+1$ livelli coincidenti, i quali effettivamente si separano appena si pone l'atomo in un campo magnetico esterno. Il peso statistico di tale livello energetico è dunque da porsi eguale a $2J+1$ e quindi la (8) prende in questo caso la forma

$$\mathfrak{N}(n, k, J) = A(2J+1)e^{-\frac{w(n, k, J)}{kT}}. \tag{9}$$

Notiamo da ultimo che la formula (7) o la sua equivalente (8) sono state dedotte per il caso che gli $\mathfrak{N}$ sistemi siano indipendenti tra di loro o, per lo meno, non si perturbino in modo considerevole. Troveremo in seguito delle eccezioni a questa circostanza e vedremo in realtà che per queste anche la forma della legge di ripartizione deve venire modificata.

§ 2. **Energia media di un oscillatore.** Come primo esempio della applicazione della legge (7) supponiamo di avere $\mathfrak{N}$ oscillatori lineari armonici aventi tutti la stessa frequenza ν. Le energie dei loro stati stazionari sono (18), Cap. V,

$$(\alpha) \qquad w_n = nh\nu.$$

Dalla (7) ricaviamo dunque che il numero $\mathfrak{N}_n$ degli oscillatori che si trovano nello stato n è

$$(\beta) \qquad \mathfrak{N}_n = Ae^{-\frac{h\nu}{kT}n}$$

per determinare la costante A osserviamo che è evidentemente (4) $\mathfrak{N} = \Sigma\mathfrak{N}_n$ ossia

$$(\gamma) \qquad \mathfrak{N} = A\sum_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}n} = A\left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots\right)$$

la somma che figura nel secondo membro si calcola subito osservando che essa è la somma di una progressione geometrica di ragione $e^{-h\nu/kT}$. Essa risulta

$$(\delta) \qquad \sum_0^\infty e^{-\frac{h\nu}{kT}n} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

Dalla (γ) si deduce subito allora

$$(\varepsilon) \qquad A = \mathfrak{N}(1 - e^{-h\nu/kT}).$$

Calcoliamo ora quale è l'energia complessiva W dei nostri $\mathfrak{N}$ oscillatori. Essa risulta evidentemente data da

$$(\zeta) \qquad W = \sum_0^\infty w_n\mathfrak{N}_n = Ah\nu\sum_0^\infty ne^{-\frac{h\nu}{kT}n}.$$

Per calcolare la somma che figura nel secondo membro deriviamo rispetto a T i due membri di (ε); effettuando

la derivazione termine a termine della serie del primo membro si trova

$$\frac{h\nu}{kT^2}\sum_0^\infty n e^{-\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h\nu}{kT^2}\frac{e^{-h\nu/kT}}{(1-e^{-h\nu/kT})^2}$$

da cui si ha subito

$$(\gamma_1) \qquad \sum_0^\infty n e^{-\frac{h\nu}{kT}n} = \frac{e^{-h\nu\,kT}}{(1-e^{-h\nu/kT})^2}\,.$$

Sostituendo questa espressione in (ζ) e tenendo presente (ε) si trova, con immediate trasformazioni

$$(10) \qquad W = \mathfrak{N}\,\frac{h\nu}{e^{h\nu\,kT}-1}\,.$$

Di qui si deduce immediatamente l'espressione dell'energia media posseduta da un singolo oscillatore. Essa risulta infatti

$$(11) \qquad w = \frac{W}{\mathfrak{N}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\,.$$

Questa formula fu stabilita per la prima volta da Planck nelle sue classiche considerazioni sopra lo spettro del corpo nero ed ha, come vedremo, una importanza notevolissima.

Osserviamo anzitutto che se, conformemente alla statistica classica, valesse il principio dell'equipartizione dell'energia, l'energia cinetica dell'oscillatore (come quella di qualsiasi altro sistema ad un grado di libertà) dovrebbe essere $kT/2$.

Siccome poi per l'oscillatore la media dell'energia cinetica è eguale alla media dell'energia potenziale abbiamo che anche il valor medio dell'energia potenziale

dovrebbe essere eguale a $kT/2$, e quindi il valore medio dell'energia totale dell'oscillatore sarebbe

$$w_{cl} = kT \tag{12}$$

invece dell'espressione (11). È interessante osservare che al limite per ν molto piccolo (o per T molto grande) l'espressione (11) finisce per coincidere con l'espressione classica (12) dell'energia media. Per vedere questo basta sviluppare in serie l'esponenziale nel denominatore di (11) fermandosi ai due primi termini $1 + \frac{h\nu}{kT}$.

La fig. 47 rappresenta graficamente l'andamento w e di w_{cl} in funzione di T. Si osservi in particolare che per T piccolo w cresce assai più lentamente di w_{cl} e ciò tanto più quanto è maggiore ν. A bassa temperatura dunque l'energia dell'oscillatore è molto minore di quanto essa sarebbe secondo il principio dell'equipartizione dell'energia.

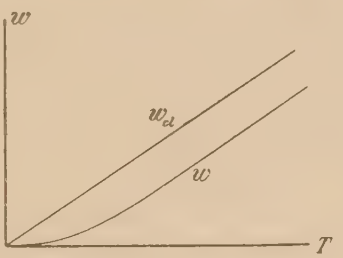

Fig. 47.

§ 3. **Calori specifici dei solidi.** Le considerazioni precedenti hanno una importante applicazione alla teoria dei calori specifici dei corpi solidi. Consideriamo dunque un corpo solido monoatomico; per fissare le idee ci riferiamo ad un grammo atomo di esso, cioè ad N atomi (N = numero di Avogadro).

Gli N atomi potranno oscillare sotto l'azione delle forze (in prima approssimazione elastiche) che li tengono legati uno all'altro. Così che il corpo solido potrà considerarsi meccanicamente equivalente ad un sistema di oscillatori in numero eguale a quello dei gradi di li-

bertà degli N atomi del corpo. Considerando tali atomi come punti materiali il numero degli oscillatori equivalenti al nostro solido è dunque $3N$.

Se a ciascuno di questi oscillatori si attribuisce, conformemente alla statistica classica (formula (12)), la energia media kT, l'energia interna del corpo risulta

$$W = 3NkT. \tag{13}$$

Da questa espressione dell'energia interna si deduce subito, derivando rispetto a T, il calore specifico (a volume costante); risulta dunque (riferendosi a un grammo atomo)

$$c = 3Nk = 3R = 24{,}75.10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gradi}} = 6{,}01 \frac{\text{cal.}}{\text{gradi}}. \tag{14}$$

Secondo questa formula, dedotta dalla statistica classica, il calore specifico dei solidi monoatomici dovrebbe dunque risultare indipendente dalla temperatura e anche dall'elemento chimico che costituisce il corpo, purchè ci si riferisca, invece che all'unità di massa, ad un grammo atomo di sostanza.

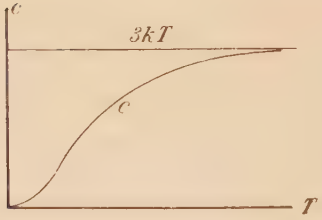

Fig. 48.

In realtà si trova che, facendo le misure a temperatura ordinaria, il calore atomico della gran maggioranza dei corpi elementari solidi ha valore costante ed assai prossimo a (14); a questa legge (legge di Dulong e Petit) fanno eccezione a temperatura ordinaria solo pochi elementi (B, C, Si,...). Se però si fanno le misure a temperatura più bassa si trova che il calore specifico cessa di essere costante; e tende a zero per $T = 0$ con l'andamento rappresentato graficamente dalla curva c, fig. 48 (la retta orizzontale

dello stesso grafico rappresenta il calore atomico costante che si dovrebbe avere secondo la (14)). Nè a questo comportamento fanno eccezione gli elementi *B*, *C*, *Si*, per i quali l'andamento del calore atomico in funzione di T^n è in tutto simile a quello rappresentato nella fig. 48; con la sola differenza dagli altri elementi che il decremento del calore atomico con la temperatura incomincia già per temperature più elevate che per gli elementi ordinari, per modo che a temperatura ordinaria tale calore è già minore del valore corrispondente alla legge di Dulong e Petit.

Il decremento dei calori specifici per basse temperature fu spiegato per la prima volta da Einstein il quale osservò che siccome il corpo solido è, come si è osservato, equivalente ad un sistema di $3N$ oscillatori, la sua energia deve calcolarsi per mezzo della formula (11) invece che con la formula (12) dedotta dalla statistica classica. Egli ammise poi che tutti i $3N$ oscillatori si potessero considerare della stessa frequenza. Secondo la (11) l'energia interna del corpo risulta allora

$$W = 3N \frac{h\nu_0}{e^{h\nu_0/kT} - 1}. \tag{15}$$

Di qui, derivando rispetto a T si deduce subito la espressione del calore atomico che risulta

$$c = \frac{dW}{dT} = 3N \frac{h^2\nu_0^2/kT^2}{(e^{h\nu_0/kT} - 1)^2} e^{h\nu_0/kT}. \tag{16}$$

Si riconosce immediatamente che l'espressione (16) del calore atomico tende per grandi temperature a coincidere con l'espressione classica (14) corrispondente alla legge di Dulong e Petit, mentre per basse temperature il valore (16) risulta minore di quello (14)

avendo un andamento simile a quello del grafico della fig. 48. Anche i valori della frequenza ν_0 dedotti dal comportamento dei calori specifici coincidono abbastanza bene con quelli trovati con misure dirette (assorbimento infrarosso dei corpi solidi), corrispondendo tali frequenze a lunghezze d'onda di qualche decina di $\mathring{A}$.

Restava ancora da spiegare una piccola divergenza tra la teoria di Einstein e l'esperienza; si trova precisamente che il calore specifico per bassissime temperature, calcolato con la (16), tende a zero alquanto più rapidamente che secondo le misure. Questo fatto fu spiegato da Debye e poi, in modo ancora più preciso, da Born e Karman; questi autori tennero conto del fatto che i $3N$ oscillatori equivalenti al corpo solido non hanno tutti la stessa frequenza, ma hanno invece una successione di frequenze variabili da zero fino ad un certo masimo. Tenendo conto di questo Debye arrivò a stabilire una formula per i calori atomici che corrisponde ottimamente ai risultati empirici. Secondo la formula di Debye il calore specifico per temperature estremamente basse risulta proporzionale a T^3.

§ 4. **Spettro del corpo nero.** — Un'altra applicazione importantissima della formula (11) può farsi alla teoria dello spettro del corpo nero. Fu anzi appunto dallo studio di questo che Planck fu condotto per la prima volta, come si è detto, ad enunciare l'ipotesi dei quanti.

È noto che un corpo incandescente emette una radiazione. Indichiamo con $e(\nu)d\nu$ l'intensità di tale radiazione appartenente all'intervallo di frequenza $d\nu$ ed emessa dall'unità di superficie del corpo; si dirà che $e(\nu)$ rappresenta la distribuzione spettrale della radiazione emessa dal corpo incandescente. Essa dipende na-

turalmente, oltre che dalla natura del corpo, anche dalla temperatura. La funzione $e(\nu)$ si dice potere emissivo.

Quando si fa cadere sopra al nostro corpo della radiazione di frequenza ν, una certa frazione di questa viene assorbita e un'altra frazione viene invece riflessa oppure trasmessa attraverso al corpo. La frazione della radiazione incidente che viene assorbita dal corpo si dice potere assorbente; il potere assorbente è naturalmente una funzione $a(\nu)$ della frequenza. Con considerazioni termodinamiche Kirchoff è arrivato alla seguente legge che porta il suo nome.

Il rapporto tra il potere emissivo $e(\nu)$ ed il potere assorbente $a(\nu)$ è indipendente dalla natura particolare del corpo che si considera ed è, per tutti i corpi una funzione universale della frequenza e della temperatura. In formule si può dunque scrivere

$$\frac{e}{a} = E(\nu, T) \tag{17}$$

dove la funzione E è la stessa per tutti i corpi. Segue in particolare dalla (17) che un corpo incandescente può emettere soltanto quelle radiazioni che esso è capace di assorbire e che il massimo potere emissivo si ha per i corpi che hanno il massimo potere assorbente. Ora risulta dalla sua stessa definizione che il massimo valore che può avere il potere assorbente è 1; precisamente ha potere assorbente 1 un corpo che assorba tutte le radiazioni che cadono sopra di esso. Un corpo che abbia tale proprietà si dice perfettamente nero; per esso si ha dunque $a = 1$. Dalla (17) risulta allora che il potere emissivo del corpo nero non è altro che la funzione universale

$$E(\nu, T).$$

Si vede già da queste considerazioni l'importanza della determinazione dello spettro del corpo nero. Osserviamo ora che la realizzazione più perfetta di una superficie nera è data da un piccolo foro che immetta in una grande cavità; infatti la luce che penetra nella cavità attraverso al foro deve subire numerose riflessioni sulle pareti interne della cavità prima di poterne uscire dal foro di accesso e viene assorbita quasi completamente in queste riflessioni multiple. È questa la ragione per cui l'imboccatura di una grotta oppure la porta di una chiesa o di una grande sala appaiono nere a chi le vede dall'esterno.

Se supponiamo ora che le pareti della cavità siano mantenute ad une certa temperatura T, si stabilirà nell'interno della cavità, per effetto dell'emissione delle pareti, una radiazione tanto più intensa quanto maggiore è T. Indichiamo con $u(\nu,T)d\nu$ la densità dell'energia radiante di frequenza compresa tra ν e $\nu + d\nu$ che si ha nella cavità; o, in altre parole, l'energia della radiazione dell'intervallo di frequenza $d\nu$ contenuta nell'unità di volume della cavità. Se ora nelle pareti della cavità è praticato un piccolo foro AB, tanto piccolo da non perturbare sensibilmente la radiazione nell'interno della cavità (fig. 49), una parte di tale radiazione sfuggirà attraverso il foro.

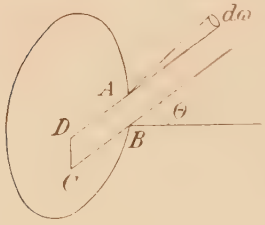

Fig. 49.

La radiazione di frequenza dell'intervallo $d\nu$ che sfugge dal foro in una direzione appartenente all'angolo solido elementare $d\omega$ (che forma l'angolo θ con la normale alla superficie del foro) nell'unità di tempo è evidentemente uguale all'energia radiante della detta frequenza che viaggia nella direzione definita da $d\omega$ e

che si trova, all'istante iniziale, entro il cilindro obliquo di base S eguale alla superficie del foro e di lato $AD = c =$ velocità luce. Il volume di questo cilindro è evidentemente $Sc \cos\theta$ e quindi la radiazione della detta frequenza contenuta in esso è

$$U(\nu, T) Sc \cos\theta d\nu,$$

la frazione di questa che viaggia in una direzione appartenente all'angolo solido $d\omega$ è evidentemente

$$U(\nu, T) Sc \cos\theta d\nu \frac{d\omega}{4\pi}.$$

La quantità totale dell'energia appartenente all'intervallo di frequenza $d\nu$ che sfugge in un secondo dal foro S si ottiene integrando l'espressione precedente rispetto a $d\omega$ ed estendendo alla mezza sfera che corrisponde alle direzioni di uscita della cavità verso l'esterno. Ora si ha

$$\int_{\text{mezza sfera}} \cos\theta d\omega = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta = \pi$$

e quindi l'energia che esce dal foro risulta

$$\frac{Sc}{4} U(\nu, T) d\nu.$$

Siccome ora il nostro foro, per quanto si è detto, è assimilabile ad una superficie perfettamente nera, il suo potere emissivo sarà $E(\nu, T)$ e quindi l'intensità di radiazione di frequenza dell'intervallo $d\nu$ che viene emessa da esso può scriversi $SE(\nu, T)d\nu$. Confrontando con l'espressione precedente si trova:

$$E(\nu, T) = \frac{c}{4} U(\nu, T). \tag{18}$$

Il problema della determinazione dello spettro del corpo resta con questo ridotto a determinare la densità dell'energia delle varie frequenze che è contenuta in una cavità le cui pareti sono mantenute alla temperatura uniforme T. Effettivamente si può dimostrare, anche con considerazioni termodinamiche dirette, che tale densità risulta indipendente dalla natura delle pareti e dalla forma della cavità.

§ 5. **Formula di Planck.** — Per arrivare a determinare nel modo più semplice la distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero noi considereremo dunque la radiazione in una cavità avente le pareti interne perfettamente riflettenti. La radiazione contenuta in essa è suscettibile di vibrare con certe frequenze caratteristiche allo stesso modo come un corpo elastico di forma data vibra con determinate frequenze. Si può dimostrare (1) precisamente che nell'intervallo di frequenza $d\nu$ cadono

$$d\mathfrak{N} = V \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \tag{19}$$

(1) Un modo assai semplice, benchè non molto rigoroso, di dimostrare la (19) è il seguente. Supponiamo che la cavità abbia la forma di cubo di lato a: si osservi che ogni frequenza caratteristica corrisponde ad un sistema di onde stazionarie. Se λ è la lunghezza d'onda ed α, β, γ i coseni di direzione del sistema di onde stazionarie abbiamo tre condizioni perchè le onde siano stazionarie nelle tre direzioni parallele ai tre spigoli del cubo; precisamente

$$a = \frac{\lambda}{\alpha} \frac{n_1}{2}; \quad a = \frac{\lambda}{\beta} \frac{n_2}{2}; \quad a = \frac{\lambda}{\gamma} \frac{n_3}{2}$$

tenendo presente la relazione $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ si deduce di qui

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2}. \tag{α}$$

frequenze caratteristiche (con V si è indicato il volume della cavità). Se a ciascuna di queste vibrazioni caratteristiche attribuiamo nell'equilibrio termico l'energia media (11), l'energia dell'intervallo di frequenza $d\nu$ risulta

$$w d\mathfrak{N} = V \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1};$$

indicando con $u(\nu, T)$ la densità dell'energia di frequenza ν, l'energia precedente può anche scriversi $V u(\nu, T) d\nu$; confrontando con la precedente troviamo la celebre formula di Planck

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{20}$$

Ad ogni terna di valori interi e positivi soddisfacenti a questa relazione corrisponde un sistema di onde stazionarie. Osserviamo ora che, se con R si indica la distanza del punto di coordinate n_1, n_2, n_3 dall'origine O delle coordinate in un sistema cartesiano, la (α) può scriversi evidentemente $R = \frac{2a}{\lambda} = \frac{2a}{c}\nu$.

Il numero delle soluzioni di frequenza comprese fra ν e $\nu + d\nu$, è dunque eguale al numero dei punti di coordinate intere e positive comprese nell'intercapedine tra le due sfere di centro O e raggi

$$\frac{2a}{c}\nu \quad \text{e} \quad \frac{2a}{c}(\nu + d\nu)$$

Tale numero risulta evidentemente eguale in media al volume compreso fra le dette sfere ed appartenente all'ottante positivo, cioè a

$$\frac{1}{8} 4\pi R^2 dR = \frac{4\pi a^3}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Se si tiene poi conto che ad ogni sistema di onde stazionarie corrispondono due vibrazioni caratteristiche, potendo il sistema essere polarizzato in due modi diversi, e che si ha poi $a^3 = V$ si trova appunto la espressione (19) come numero delle vibrazioni caratteristiche dell'intervallo $d\nu$.

Per mezzo della (18) si deduce di qui il potere emissivo del corpo nero

$$E(\nu, T) = \frac{2\pi}{c^2} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{21}$$

Le leggi espresse dalla (20) e dalla (21) corrispondono in modo perfetto, sia qualitativo che quantitativo, all'esperienza. Il grafico della fig. 50 rappresenta l'andamento di u come funzione di ν per un valore fisso di T.

Fig. 50.

Si noti in particolare che per ogni temperatura esiste una frequenza ν_{max} per cui il potere emissivo è massimo. Per trovarla basta applicare alla funzione (20) gli ordinari metodi per la ricerca dei massimi; si trova così senza difficoltà

$$\nu_{max} = \alpha \frac{k}{h} T \tag{22}$$

dove α è una radice dell'equazione

$$(3 - \alpha)e^{\alpha} = 3 \tag{23}$$

la quale ha una radice prossima ad $\alpha = 2{,}77$. Ponendo in (22) al posto di k ed h i loro valori numerici si trova allora

$$\nu_{max} = 5{,}8 \cdot 10^{10} T. \tag{24}$$

Si vede dunque che la frequenza per cui si ha il massimo dell'emissione è proporzionale alla temperatura assoluta. Questa legge, dedotta per la prima volta ter-

modinamicamente da Wien, prende il nome di legge di spostamento di Wien. Essa trova importanti applicazioni astrofisiche per la misura delle temperature stellari. Si può infatti ammettere che molte stelle irradino in modo simile ad un corpo nero. Osservando allora la distribuzione spettrale dell'energia da esse emessa si può misurare ν_{max} e si trova quindi, per mezzo della (24), la temperatura della superficie della stella.

Per determinare la densità $u(T)$ dell'energia (di tutte le frequenze) contenuta nello spettro del corpo nero basta moltiplicare la (20) per $d\nu$ ed integrare poi da 0 ad ∞. Si trova così

$$u(T) = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1};$$

il valore dell'ultimo integrale definito è $\frac{\pi^4}{15}$. Si trova dunque

$$u(T) = \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} T^4 = 7{,}4.10^{-15} T^4. \tag{25}$$

Da questa espressione della densità dell'energia si deduce subito, per mezzo della (18), il potere emissivo globale del corpo nero che risulta

$$E(T) = \frac{c}{4} u(T) = 5{,}55.10^{-5}\ T^4 \text{ erg/cm}^2\text{. sec.} \tag{26}$$

Si trova dunque che il potere emissivo totale del corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta.

Questa legge, scoperta empiricamente da Stephan, fu giustificata termodinamicamente dai lavori di Bartoli e Boltzmann.

Essa prende il nome di legge di Stephan; anche il valore numerico della costante $5{,}55.10^{-5}$ coincide bene con quello che si trova sperimentalmente.

§ 6. **Equilibrio fra gli stati quantici.** Passiamo ora ad applicare la legge di ripartizione di Boltzmann al calcolo dell'equilibrio termico tra i diversi stati quantici in un atomo; per far questo dobbiamo prendere tale legge nella sua forma (9). Risulta da essa che il rapporto dei numeri $\mathfrak{N}_1$ ed $\mathfrak{N}_2$ degli atomi che si trovano negli stati quantici definiti risp. dai numeri quantici n_1, k_1, J_1 ed n_2, k_2. J_2 è:

$$\frac{\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{N}_1} = \frac{2J_2+1}{2J_1+1} e^{-\frac{w_2-w_1}{kT}}. \tag{27}$$

A titolo di esempio calcoliamo per il vapore di Na il rapporto tra i numeri di atomi che si trovano nello stato fondamentale $3^2S_{\frac{1}{2}}$ e nello stato $3^2P_{\frac{3}{2}}$; la riga che viene emessa nel salto quantico fra questi due stati è, come è noto, la riga D_1 di lunghezza d'onda 5890 $\mathring{A}$, e quindi di frequenza $\nu = 5{,}10.10^{14}$; si ha quindi

$$w_2 - w_1 = h\nu = 3{,}34.10^{-12}.$$

Siccome per i nostri due stati si ha

$$J_1 = \frac{1}{2},\ J_2 = \frac{3}{2}$$

si trova da (27)

$$\frac{\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{N}_1} = 2e^{-\frac{24500}{T}} = 2.10^{-\frac{10630}{T}}.$$

Si vede dunque che il rapporto $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ dipende dalla temperatura. Precisamente si trova per $T = 273$, $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = 2.10^{-39}$; per $T = 1000$, $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = 4{,}7.10^{-11}$;

per $T = 2000$ (temperatura di molte fiamme), $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = 9{,}7.10^{-6}$; per $T = 4000$ (temperatura del cratere dell'arco elettrico), $\mathfrak{N}_2\,\mathfrak{N}_1 = 0{,}0044$; per $T = 10000$ (temperatura non raggiungibile coi mezzi di laboratorio) si ha $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1' = 0{,}173$; per $T = \sim$ si ha infine $\mathfrak{N}_2\,\mathfrak{N}_1 = 2$. Si vede dunque che anche per le più elevate temperature raggiungibili in laboratorio, quale quella dell'arco elettrico, la enorme maggioranza degli atomi si trova sempre nello stato fondamentale, potendo arrivare ad un massimo del 5 per mille la percentuale degli atomi che si trovano nello stato $3^2P_{\frac{3}{2}}$.

Circostanze simili a queste si verificano nel caso di numerosi altri atomi in cui, fino a temperature assai elevate, la quasi totalità degli atomi si trova nello stato quantico di energia minima (stato fondamentale) e solo per temperature elevatissime, quali quelle che si hanno alla superficie di molte stelle, si hanno percentuali considerevoli di atomi in livelli energetici superiori. A questo comportamento fanno eccezione molto spesso quegli atomi il cui livello fondamentale è multiplo, poichè per essi si hanno vicino al termine fondamentale altri termini, con piccola differenza, di energia. Così, p. e., nel caso dei metalli terrosi (Cfr. fig. 37) il livello fondamentale è doppio, consistendo di un termine $^2P_{\frac{1}{2}}$ che è il più grande e di un termine $^2P_{\frac{3}{2}}$ che è assai prossimo ad esso. La separazione di questi due termini, è, per il caso dell'*Al*, di 15 numeri d'onda che corrisponde ad una differenza di energia $w_2 - w_1 = h\nu = hc.\,15 = 2{,}95.10^{-15}$. Si vede dunque che in questo caso, già per temperature ordinarie, il fattore esponenziale in (27) è assai prossimo ad 1 ed il rapporto del numero degli atomi nei due stati risulta perciò in questo caso

$$\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = (2J_2 + 1)/(2J_1 + 1).$$

Nel caso dei metalli terrosi più pesanti dell'*Al* la separazione del dubletto fondamentale è assai più grande, e corrispondentemente occorrono temperature più elevate perchè una percentuale considerevole di atomi venga a trovarsi nello stato $^2P_{\frac{3}{2}}$.

Notiamo ancora che, come si è osservato alla fine del § 1, la legge di ripartizione di Boltzmann vale solo per casi in cui i vari sistemi non si disturbano considerevolmente tra di loro. Ora nel caso degli atomi gli stati quantici di numero n molto elevato, corrispondendo ad orbite di raggio assai grande, sono molto perturbati dagli urti cogli altri atomi, e ciò naturalmente tanto più quanto maggiore è la pressione. Questo fatto ha per conseguenza che la percentuale degli atomi che si trovano in tali stati risulta in realtà assai spesso minore di quanto corrisponderebbe alla legge di Boltzmann.

Osserviamo da ultimo che la legge di Boltzmann, e quindi anche la (27) che da essa si deduce, valgono esclusivamente per il caso dell'equilibrio termico e non sono più in alcun modo utilizzabili quando l'eccitazione degli atomi non avvenga per temperatura; così, p. e., in una scarica elettrica, dove l'eccitazione è dovuta all'urto degli atomi con gli ioni che trasportano la corrente (e che hanno per solito velocità di molto superiore a quelle dovute all'agitazione termica) si possono avere percentuali di atomi in stati quantici elevati di molto superiori a quanto corrisponde alla legge di Boltzmann.

§ 7. **Costante assoluta dell'entropia.** Un altro importante campo di applicazione della statistica della teoria dei quanti si ha nella termodinamica delle reazioni chimiche. È noto che nella termodinamica classica l'entropia S di un corpo è definita per mezzo dell'in-

tegrale

$$S = \int \frac{dQ}{T} \tag{28}$$

dove dQ rappresenta la quantità di calore fornita al corpo in un processo elementare reversibile. L'equazione (28) definisce l'entropia di un corpo a meno di una costante additiva. Questa indeterminazione ha per conseguenza che tutte le volte che si cerca di determinare termodinamicamente un equilibrio tra diverse sostanze (come, p. e., gli equilibri chimici tra sostanze gassose, oppure l'equilibrio tra un vapore ed il suo condensato) la termodinamica classica permette di trovarne la legge soltanto a meno di una costante che deve essere dedotta dall'esperienza e che è funzione delle costanti indeterminate che figurano nelle entropie delle sostanze che intervengono nella trasformazione.

Un passo essenziale per la determinazione delle costanti dell'entropia fu fatto da Nernst il quale stabilì il principio (Terzo principio della termodinamica) che la costante additiva indeterminata che figura nella definizione (28) dell'entropia deve determinarsi fissando il limite inferiore dell'integrale allo zero assoluto. Ciò vuol dire, in altre parole, che tale costante deve determinarsi in modo che l'entropia di tutte le sostanze si annulli allo zero assoluto. Si deve dunque porre

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}. \tag{29}$$

Non è qui il caso di illustrare completamente i complessi legami che passano tra il principio di Nernst e la statistica della teoria dei quanti. Ci limitiamo perciò a poche osservazioni.

Se con c indichiamo il calore specifico di una sostanza si ha $dQ = cdT$ e quindi la (29) ci dà

$$S = \int_0^T \frac{c}{T} dT. \tag{30}$$

Osserviamo ora che se c non si annullasse allo zero assoluto l'integrale (30) non potrebbe estendersi fino a $T = 0$, poichè esso divergerebbe logaritmicamente per $T = 0$. Concludiamo dunque, come prima conseguenza del principio di Nernst, che i calori specifici di tutte le sostanze debbono annullarsi allo zero assoluto.

Ora abbiamo visto al § 3 che una conseguenza della statistica della teoria dei quanti, confermata dall'esperienza, è appunto che il calore specifico dei corpi solidi tende a zero per $T = 0$. Si può anzi, introducendo in (30) l'espressione (16) per i calori specifici dei corpi solidi, trovare il valore dell'entropia di questi senza alcuna indeterminazione. Effettuando il calcolo, che non presenta alcuna difficoltà, si trova per i corpi solidi

$$S = 3Nk \left\{ \frac{h\nu_0/kT}{e^{h\nu_0/kT} - 1} - \log\left(1 - e^{-h\nu_0/kT}\right) \right\}. \tag{31}$$

Al limite per T grande, cioè per le temperature alle quali vale la legge di Dulong e Petit, l'espressione precedente diventa

$$S = 3Nk \log T + 3Nk \left(1 + \log \frac{k}{h\nu_0}\right). \tag{32}$$

Più complicato si presenta il problema della determinazione della costante assoluta dell'entropia nel caso di un gas. Tuttavia anche per il caso di un gas perfetto si è potuto far vedere che la quantizzazione del suo moto porta a una determinazione della costante dell'entropia. Limitandoci al caso di un gas monoato-

mico si trova che la sua entropia è data da

$$(33) \qquad S = Nk\left\{\frac{3}{2}\log T \quad \log\frac{N}{V} + \log\frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}} p e^{\frac{5}{2}}}{h^3}\right\}$$

dove N è il numero degli atomi e V il volume da essi occupato, m la loro massa e p il peso statistico dello stato fondamentale.

§ 8. **Equilibrio di ionizzazione.** — La determinazione della costante dell'entropia di un gas permette la determinazione completa degli equilibri chimici tra areiformi. Per mostrare su un esempio concreto come ciò possa farsi, proponiamoci di determinare la legge dell'equilibrio termico di dissociazione di un atomo in ioni positivi ed elettroni. Se con A, A^+, e, si rappresentano simbolicamente gli atomi, gli ioni e gli elettroni l'equazione della reazione di dissociazione, scritta coi simboli della chimica, è

$$(34) \qquad A = A^+ + e.$$

Supponiamo dunque di porre in un recipiente (che supponiamo per semplicità di volume 1) n atomi A a temperatura T. Alcuni di questi si dissocieranno; se con x indichiamo la frazione di atomi dissociati (grado di dissociazione), avremo che si saranno formati nx ioni A^+, nx elettroni e resteranno $n(1-x)$ atomi non dissociati.

Per calcolare il grado di dissociazione corrispondente all'equilibrio termico calcoleremo l'energia libera F del sistema come funzione di x. Il valore di x che rende minima F è il valore cercato.

Indicando con U l'energia del sistema e con S la sua entropia si ha, come è noto

$$(34) \qquad F = U - TS.$$

Per calcolare U osserviamo che l'energia è la somma dell'energia d'agitazione termica dei tre gas (di atomi A, di ioni A^+, e di elettroni e) aumentata dell'energia di dissociazione degli nx atomi che si sono dissociati. Se con w indichiamo l'energia di dissociazione di un atomo, l'energia di dissociazione degli nx atomi sarà nxw. Inoltre ad ogni corpuscolo (A, A^+, e) corrisponde l'energia d'agitazione termica $\frac{3}{2}kT$; il numero dei corpuscoli è $n(1-x)+nx+nx=n(1+x)$; l'energia è dunque

$$U=\frac{3}{2}nkT(1+x)+nwx. \tag{35}$$

Per calcolare l'entropia S del sistema dei nostri tre gas osserviamo che essi sono tutti e tre monoatomici; possiamo dunque applicare per il calcolo delle loro entropie la (32); l'entropia S è poi, come è noto, la somma delle entropie dei tre gas che costituiscono il miscuglio. Indichiamo con m la massa degli elettroni e con m_A quella degli atomi (la massa degli ioni è praticamente eguale alla massa m_A degli atomi); siano inoltre p_A e p_J i pesi statistici degli atomi e degli ioni. Il peso statistico da attribuire agli elettroni è 2, corrispondentemente alle due possibilità di orientazione dell'elettrone rotante.

Troviamo così, con ovvie riduzioni

$$\begin{aligned} S = {} & nk(1+x)\left\{\frac{3}{2}\log T-\log n+\log\frac{(2\pi k)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right\}+ \\ & +nk\left\{-\log(1-x)+\frac{3}{2}\log m_A+\log p_A\right\}+ \\ & +nkx\left\{-\log\frac{x^2}{1-x}+\frac{3}{2}\log m+\log\frac{2p_J}{p_A}\right\}. \end{aligned} \tag{36}$$

Per mezzo di (35) e (36) siamo ora in grado di formare l'espressione (34) della energia libera F la quale viene a risultare funzione di x. Il valore di x che corrisponde all'equilibrio è quello per cui F, è minimo e si deduce dunque dall'equazione

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0.$$

Effettuando i calcoli, che non presentano ormai alcuna difficoltà, si trova che x è dato da

$$n\frac{x^2}{1-x} = \frac{2p_J}{p_A}\frac{(2\pi km)^{3/2}}{h^3}T^{3/2}e^{-\frac{w}{kT}}. \tag{37}$$

Si osservi che il primo membro può scriversi $\frac{nx \cdot nx}{n(1-x)}$; esso è dunque il prodotto delle concentrazioni degli ioni e degli elettroni diviso per la concentrazione degli atomi. Il fatto che tale espressione dipenda solo dalla temperatura esprime la legge dell'azione di massa, applicata al caso nostro. Il fattore $2p_J\,p_{-1}$ dipendente dai pesi statistici ha valori diversi nei vari casi. P. e., per il caso della dissociazione dei metalli alcalini si ha $p_{-1}=2$, poichè lo stato fondamentale di questi atomi ha quanto interno $\frac{1}{2}$, e $p=1$ poichè gli ioni degli alcalini hanno struttura completamente simmetrica simile a quella dei gas nobili. Il fattore $2p_J\,p_{-1}$ prende dunque per gli alcalini il valore 1. Nel caso degli alcalino-terrosi si ha invece per lo stato fondamentale dell'atomo il quanto interno 0 e quindi il peso statistico $p_{-1}=1$; per gli ioni, che hanno struttura simile agli atomi neutri degli alcalini, si ha come sopra $p_J=2$; il fattore $2p_J/p_A$ risulta dunque $=4$.

Come esempio calcoliamo la dissociazione del vapore di *Na*. Il suo potenziale di ionizzazione è di 5,12 volt, che corrisponde all'energia $w = 8{,}15.10^{-12}$. Ponendo in (37) per le varie costanti i loro valori numerici e passando per comodità di calcolo dagli esponenziali in base e a quelli in base 10 si trova:

$$\frac{nx^2}{1-x} = 2{,}42.10^{15} T^{3/2} 10^{-\frac{26000}{T}}.$$

P. e., per $T = 4000$ (temperatura dell'arco elettrico) si trova

$$\frac{nx^2}{1-x} = 1{,}94.10^{14}.$$

Se supponiamo che sia $n = 3{,}5.10^{16}$ (densità di atomi che alla temperatura ordinaria corrisponde all'incirca alla pressione di 1 mm. di mercurio) si trova

$$\frac{x^2}{1-x} = 5{,}5.10^{-3}$$

da cui si deduce il grado di dissociazione $x = 0{,}071$. Ciò vuol dire che nelle condizioni descritte si ha la dissociazione del 7,1 % degli atomi di sodio.

Si osservi che dalla (37) risulta che il grado di dissociazione cresce rapidamente con la temperatura ed è tanto più grande quanto minore è la densità.

La teoria della dissociazione svolta in questo § è dovuta a Megh Nad Saha che ne ha fatte importanti applicazioni alla fisica stellare.

§ 9. **Teoria dell'effetto termoionico.** — Un'altra importante applicazione della espressione (33) dell'entropia di un gas può farsi alla teoria dell'effetto termoionico. Questo consiste, come è noto, nel fatto che

i metalli, scaldati a temperature elevate, emettono degli elettroni; precisamente attorno al metallo caldo si forma una specie di vapore di elettroni e, se questi non vengono allontanati, si stabilisce per ogni temperatura del metallo una densità del vapore di elettroni per la quale si ha equilibrio tra gli elettroni che vengono emessi dalla superficie del metallo e quelli che vi rientrano. Una prima teoria di questo fenomeno fu svolta da O. W. Richardson, il quale partiva dalle leggi della statistica classica e ammetteva che nell'interno del metallo fossero contenuti degli elettroni liberi. La sua teoria, che dava risultati in accordo abbastanza buono con l'esperienza, contiene tuttavia, come costante indeterminata la densità degli « elettroni liberi » nell'interno del metallo. La espressione (33) permette invece il calcolo della densità degli elettroni in equilibrio con la superficie metallica ad una data temperatura senza introdurre alcuna costante caratteristica del metallo all'infuori dell'energia di estrazione degli elettroni dal metallo, che è suscettibile di misura diretta.

Per fissare le idee supporremo di avere una cavità scavata nell'interno di un metallo a temperatura T e vogliamo calcolare la densità del gas di elettroni che verrà a formarsi in essa. Supponiamo per semplicità che il volume della cavità sia 1, ed indichiamo con n il numero degli elettroni contenuti in essa. Se indichiamo con w l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal metallo (il cui valore è legato alla frequenza limite ν_0 dell'effetto fotoelettrico dalla relazione (3), Cap. IV, $w = h\nu_0$) l'energia U dei nostri n elettroni sarà

$$U = n\left(w + \frac{3}{2}kT\right).$$

La loro entropia è d'altra parte data da (33), dove si deve porre, come nel § precedente $p = 2$; risulta

dunque come espressione dell'energia libera degli n elettroni

$$F = U - TS = n\left(w + \frac{3}{2}kT\right) - \tag{38}$$

$$- nkT\left\{\frac{3}{2}\log T - \log n + \log \frac{2(2\pi mk)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right\}.$$

Osserviamo d'altra parte che l'energia libera del metallo non dipende dal numero n degli elettroni da esso evaporati (ciò può giustificarsi osservando che gli elettroni liberi nell'interno del metallo non contribuiscono, come è noto, al calore specifico di questo, e quindi neanche alla sua energia libera); concludiamo dunque che F rappresenta l'unica parte dell'energia libera del sistema (metallo + vapore di elettroni) che dipende da n. La densità n degli elettroni per cui si ha equilibrio sarà dunque quella per cui F è minima, e si trova eguagliando a zero la derivata $\frac{\partial F}{\partial n}$. Si ha cioè

$$0 = \frac{\partial F}{\partial n} = w + \frac{3}{2}kT -$$

$$- kT\left\{\frac{3}{2}\log T - \log n + \log \frac{2(2\pi mk)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right\} + kT,$$

da cui si ricava subito

$$n = 2\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}T^{3/2}e^{-\frac{w}{kT}}; \tag{39}$$

è questa l'espressione cercata di n in funzione di T.

Notiamo in particolare che in essa figura come unica costante caratteristica del metallo l'energia w di estrazione degli elettroni.

Dall'espressione di n si può facilmente dedurre il numero N di elettroni che escono ogni secondo dalla

unità di superficie del metallo per effetto termoionico; basta perciò osservare che per l'equilibrio è necessario che tale numero sia eguale al numero degli elettroni che dal vapore elettronico circostante al metallo rientrano in esso; ed il numero di questi si calcola facilmente, conoscendo la densità del vapore di elettroni ed ammettendo che tutti gli elettroni che urtano il metallo vengano assorbiti da esso (ipotesi che corrisponde certamente, almeno come ordine di grandezza, alla realtà). Si trova così

$$\mathfrak{T} = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = 2\frac{2\pi m k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{w}{kT}}. \tag{40}$$

Questa formula ci dà la corrente termoionica che può estrarsi da un metallo ad una data temperatura. La sua verifica sperimentale presenta notevole difficoltà perchè, per ottenere risultati definiti e riproducibili sopra l'effetto termoionico, è necessario che le superfici metalliche siano in condizioni di grandissima purezza, poichè traccie anche minime di occlusioni gassose o di altre impurità alterano in modo assai considerevole il valore di w.

Le migliori esperienze eseguite in questo campo da Dushman hanno tuttavia potuto dimostrare che la (40) rende bene conto, almeno come ordine di grandezza, dell'intensità della corrente termoionica.

§ 10. **Teoria del paramagnetismo.** — Come ultima applicazione statistica della teoria dei quanti ci occuperemo brevemente della teoria del paramagnetismo. La teoria di questo fenomeno fu svolta in base alla statistica classica da Langevin; egli ammetteva che le molecole delle sostanze paramagnetiche contenessero un dipolo magnetico e quindi, sotto l'azione di un campo magnetico esterno H, tendessero ad orientarsi con

l'asse del dipolo parallelo al campo. D'altra parte, secondo la statistica classica, l'agitazione termica tenderebbe a stabilire una distribuzione uniforme degli assi dei dipoli molecolari in tutte le direzioni. Il risultato di queste due azioni è che gli assi delle diverse molecole si dispongono bensì con tutte le orientazioni, però non uniformemente, ma con un addensamento nella direzione del campo; ciò ha per effetto che la media delle componenti del momento magnetico molecolare nella direzione del campo risulta positiva e si ha quindi appunto il paramagnetismo.

Le cose cambiano notevolmente se si tiene conto del fatto che, secondo la teoria dei quanti e in particolare conformemente ai risultati dell'esperienza di Stern e Gerlach, un atomo dotato di momento magnetico, posto in un campo H può prendere rispetto a questo soltanto certe orientazioni ben determinate. Per calcolare il paramagnetismo bisogna perciò determinare statisticamente le probabilità di queste differenti orientazioni.

Per riferirci ad un esempio semplice noi studieremo il paramagnetismo dei vapori di metalli alcalini. Abbiamo visto che ponendo in un campo magnetico H un atomo alcalino (che si trovi nello stato fondamentale) il suo momento magnetico può orientarsi solo parallelamente al campo, per modo che la sua componente nella direzione di H può prender solo i due valori $-\mu_0$ (μ_0 essendo al solito il magnetone di Bohr). Le energie magnetiche corrispondenti a queste due orientazioni sono $W_1 = -\mu_0 H$, $W_2 = +\mu_0 H$; se con n_1 ed n_2 indichiamo i numeri di atomi per unità di volume aventi le due orientazioni abbiamo subito da (7)

$$n_1 = Ae^{\frac{W_1}{kT}} = Ae^{\frac{\mu_0 H}{kT}}; \quad n_2 = Ae^{-\frac{\mu_0 H}{kT}}.$$

La costante A si determina osservando che deve essere $n_1 + n_2 = n$, n essendo il numero di atomi per unità di volume; si trova così subito

$$n_1 = \frac{n e^{\frac{\mu_0 H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_0 H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_0 H}{kT}}}; \quad n_2 = \frac{n e^{-\frac{\mu_0 H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_0 H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_0 H}{kT}}}.$$

Queste espressioni possono semplificarsi sviluppando in serie gli esponenziali e trascurando i termini in H^2. Si trova così immediatamente

$$n_1 = \frac{n}{2}\left(1 + \frac{\mu_0 H}{kT}\right); \quad n_2 = \frac{n}{2}\left(1 - \frac{\mu_0 H}{kT}\right).$$

Il momento magnetico dell'unità di volume risulta dunque

$$\mathfrak{M} = n_1 \mu_0 - n_2 \mu_0 = \frac{n \mu_0^2}{kT} H.$$

La suscettività magnetica del nostro vapore è dunque

$$\chi = \frac{\mathfrak{M}}{H} = \frac{n \mu_0^2}{kT}. \tag{41}$$

Notiamo in particolare che essa risulta inversamente proporzionale alla temperatura assoluta (Legge di Curie).

Se si fosse applicata la teoria di Langevin si sarebbe trovato per χ un valore 3 volte più piccolo del precedente. Le misure eseguite da Gerlach sul vapore di sodio sono in ottimo accordo col valore (41).

Osserviamo da ultimo che una teoria simile a quella qui svolta è stata applicata in molti altri casi ed ha portato in realtà anche in essi alla spiegazione quantitativa delle proprietà paramagnetiche.

Capitolo X.

La nuova meccanica quantistica.

§ 1. **Le due forme della nuova meccanica.** — Abbiamo più volte accennato nei capitoli precedenti al fatto che la meccanica ordinaria unita alle condizioni di quantizzazione di Sommerfeld ed al principio di corrispondenza non appaiono adatte a render conto dei fenomeni atomici altro che in una prima approssimazione. Si sono fatti perciò negli ultimi anni due importantissimi tentativi per costruire su basi completamente nuove una meccanica adatta allo studio dei fenomeni atomici.

Il primo di questi, dovuto ad Heisenberg ed elaborato matematicamente attraverso ai lavori di Born, Jordan e Dirac, è basato sopra l'osservazione che quando si applica la meccanica ordinaria ai fenomeni atomici si fa uso di grandezze, quali p. e. le coordinate degli elettroni oppure le componenti della loro velocità le quali non sono accessibili all'osservazione diretta, che ci permette soltanto di percepire la radiazione emessa dall'atomo che, per mezzo del principio di corrispondenza, è legata alle componenti armoniche del movimento degli elettroni dell'atomo. Ora Heisenberg cerca di costruire una nuova meccanica in cui non figurino altro che grandezze accessibili all'osservazione diretta in cui cioè si ragiona, invece che sopra le coordinate degli elettroni, sopra le componenti della radiazione che l'atomo è capace di emettere.

Osserviamo ora che la radiazione che un atomo può emettere è sempre collegata al salto tra due stati quan-

tici. Se dunque contraddistinguiamo con un indice i diversi stati quantici dell'atomo le componenti della radiazione dovranno venir contraddistinte con due indici relativi ai due stati quantici. Si deve dunque, invece che con le coordinate degli elettroni, operare con delle formazioni a doppio indice o, come si suol dire, con delle matrici (di infinite righe e infinite colonne); ogni elemento di tali matrici corrisponde a un possibile salto quantico dell'atomo.

Heisenberg e i suoi collaboratori hanno sviluppato il calcolo di tali matrici infinite ed hanno potuto, in base ad esso, costruire una nuova meccanica formalmente analoga alla meccanica ordinaria e che, applicata ai problemi della fisica atomica, ha permesso di interpretare, sia dal lato qualitativo che da quello quantitativo, numerosi fenomeni che non trovano la loro spiegazione nell'ambito della teoria di Bohr-Sommerfeld.

Disgraziatamente la meccanica di Heisenberg è alquanto complicata dal lato formale, principalmente perchè fa uso di concetti e di metodi di calcolo poco consueti.

Il secondo tentativo di costruire una meccanica atomica è dovuto principalmente a Schrödinger che vi è arrivato approfondendo e precisando alcune idee espresse per primo da L. de Broglie. Schrödinger parte dall'analogia, osservata da lungo tempo e che preciseremo fra breve tra la meccanica classica e l'ottica geometrica e costruisce una nuova meccanica che sta a quella classica nello stesso rapporto in cui l'ottica ondulatoria sta all'ottica geometrica; per questa ragione la meccanica di Schrödinger è detta meccanica ondulatoria.

Come si vede già da questi brevissimi cenni le idee di partenza della meccanica di Heisenberg e di quella

ondulatoria sono profondamente diverse, per non dire opposte.

È perciò tanto più singolare il fatto che Schrödinger ha potuto dimostrare che le due nuove meccaniche conducono in tutti i casi agli identici risultati, per modo che esse possono in un certo senso considerarsi come due differenti aspetti della stessa cosa.

Per questa ragione noi ci limiteremo in questa trattazione ad esporre brevemente i fondamenti della meccanica ondulatoria, che è alquanto più intuitiva e formalmente più semplice benchè forse meno organica di quella di Heisenberg, per la quale rimandiamo il lettore ai lavori originali.

§ 2. **Analogie tra l'ottica geometrica e la meccanica.** — Prima di passare ad esporre i principî fondamentali della meccanica ondulatoria vogliamo precisare l'analogia tra la meccanica classica e l'ottica geometrica alla quale abbiamo accennato nel § precedente.

Supponiamo perciò di avere un fascetto di raggi luminosi paralleli e monocromatici, che urti contro uno schermo assorbente; e di aprire per un istante assai breve la via ai raggi luminosi. La luce che passa nell'istante in cui lo schermo resta aperto formerà allora un « pacchetto di luce » limitato in tutte le direzioni: in sezione della sezione del fascetto di raggi e in lunghezza del prodotto della velocità della luce per il tempo durante il quale lo schermo è restato aperto. Se tutte le altre lunghezze che entrano in considerazione sono assai grandi a confronto delle dimensioni del nostro pacchetto di luce noi potremo considerare questo come puntiforme; se inoltre trascuriamo i fenomeni di diffrazione (ciò che corrisponde a limitarsi alla considerazione di ottica geometrica) abbiamo che il nostro pac-

chetto viaggerà attraverso lo spazio senza disfarsi per diffrazione.

Osserviamo ora che se il mezzo attraverso a cui esso si propaga è omogeneo, il pacchetto si muoverà di moto rettilineo ed uniforme; se invece il mezzo ha un indice di rifrazione variabile con continuità il pacchetto descriverà una traiettoria curva e la sua velocità varierà da luogo a luogo corrispondentemente alle variazioni dell'indice di rifrazione. Possiamo confrontare il comportamento del pacchetto di luce con quello di un punto materiale che si muove sotto l'azione di forze che dipendono da un potenziale.

Se il potenziale è costante il punto si muove di moto rettilineo uniforme (come il pacchetto di luce in un mezzo ottico di indice di rifrazione costante); se invece il potenziale varia da punto a punto la traiettoria descritta dal punto materiale è in genere una linea curva e la velocità varia da luogo a luogo essendo in ogni punto determinata dal valore locale del potenziale.

Osservata questa analogia tra il moto del pacchetto di luce e quello di un punto materiale possiamo porci il seguente problema: che relazione deve passare tra l'indice di rifrazione della luce e il potenziale delle forze che agiscono sopra un punto materiale perchè il moto di un pacchetto di luce sia identico al moto del punto materiale.

Se con E indichiamo l'energia del punto materiale e con U l'energia potenziale, la sua energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2$ sarà data da $E - U$; si ha dunque

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}(E - U)}. \tag{1}$$

La velocità v del punto materiale in una data posizione dipende dunque, oltre che dal potenziale U in quel

punto, anche dall'energia E del movimento. Se ora il mezzo in cui si muove il pacchetto di luce non fosse dispersivo, la velocità del pacchetto dipenderebbe invece unicamente dal valore dell'indice di rifrazione; per poter ristabilire l'analogia dovremo dunque ammettere che il mezzo ottico sia dispersivo, per modo che la velocità v con cui si propaga il pacchetto di luce dipenderà allora, oltre che dall'indice di rifrazione, anche dalla frequenza ν della luce; la frequenza viene dunque, nella nostra analogia a corrispondere all'energia E del moto del punto. Si può anzi fissare in modo arbitrario la relazione tra E e ν, e poi determinare l'indice di rifrazione in funzione del luogo e di ν in modo che la velocità di propagazione di un pacchetto di luce di frequenza ν sia eguale alla velocità (1) con cui si muove un punto materiale di energia E. Noi porremo precisamente tra E e ν la consueta relazione

$$E = h\nu. \tag{2}$$

Ricordiamo ora dall'ottica che in un mezzo non dispersivo la velocità di propagazione di un gruppetto di onde è eguale alla velocità con cui camminano le singole onde. Se invece il mezzo è dispersivo occorre distinguere tra la velocità di fase V, che è la velocità con cui si propagano le creste delle onde e la velocità di gruppo v con cui si propaga un treno di onde limitato; si trova precisamente che tra queste due velocità passa la relazione

$$\frac{1}{v} = \frac{d(\nu/V)}{d\nu}. \tag{3}$$

(Si noti in particolare che se si suppone V indipendente da ν, cioè il mezzo non dispersivo, risulta da (3) $v = V$).

Se ora noi vogliamo che la velocità del nostro pacchetto di luce sia eguale alla velocità (1) del punto ma-

teriale dovremo porre in (3) al posto della velocità di gruppo v la velocità (1) del punto materiale. Tenendo presente (2) si trova l'equazione differenziale

$$\frac{d\frac{\nu}{V}}{d\nu} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(h\nu - U)}} \tag{4}$$

che serve a determinare la velocità di fase V in funzione di ν e del potenziale U. Moltiplicando la (4) per $d\nu$ ed integrando si trova precisamente

$$\frac{\nu}{V} = \frac{1}{h}\sqrt{2m(h\nu - U)} + \text{cost.}$$

Prendendo per U l'espressione che di qui si ricava, la velocità che ha in ogni punto il pacchetto di luce risulta eguale alla velocità del punto materiale. Se si vuole che, oltre a questo, coincidano anche le traiettorie del pacchetto e del punto si trova che basta porre eguale a zero la costante di integrazione che figura nell'equazione precedente; basta cioè porre

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{h\nu}\sqrt{2m(h\nu - U)}\,. \tag{5}$$

Resta così completamente risolto il problema che ci eravamo posti; infatti, determinata la velocità di fase con la (5), resta determinato anche l'indice di rifrazione che è legato ad essa dalla nota relazione $n = \frac{c}{V}$.

§ 3. **Fondamenti della teoria di Schrödinger.** — Passiamo ora ad esporre l'idea fondamentale della meccanica di Schrödinger. Egli osserva che l'ottica geometrica ci rappresenta soddisfacentemente i fenomeni luminosi in tutti quei casi in cui le varie lunghezze che

intervengono nel problema sono molto grandi in confronto alla lunghezza d'onda della luce; circostanze simili si verificano per il caso della meccanica classica la quale serve bene per spiegare i fenomeni macroscopici e si mostra invece inadatta alla trattazione di sistemi assai piccoli, come gli atomi o le molecole.

Schrödinger cerca allora di spingere oltre la analogia tra la meccanica e l'ottica, costruendo una nuova meccanica, la meccanica ondulatoria, analoga all'ottica ondulatoria invece che a quella geometrica. Il tentativo ha avuto come si è detto un grandissimo successo, poichè sembra effettivamente che la meccanica ondulatoria rappresenti lo strumento adatto allo studio dei fenomeni della fisica atomica ed in particolare essa giustifica in modo del tutto naturale l'esistenza di stati quantici discreti che nella meccanica classica debbono invece venir introdotti in modo arbitrario attraverso alle condizioni di Sommerfeld.

Osserviamo ora che l'ottica ondulatoria può in larga parte svolgersi lasciando indeterminata la natura del vettore luminoso ed ammettendo semplicemente che questo soddisfi ad una equazione differenziale del tipo (22) Cap. II, dalla quale deriva la propagazione per onde di velocità V delle oscillazioni del vettore luminoso ed il principio di Huyghens. Analogamente nel costruire l'ottica ondulatoria noi lasceremo per il momento alquanto indeterminata la natura della grandezza vibrante, che indicheremo con ψ e chiameremo scalare di campo. Sopra il suo significato fisico può dirsi solo quanto segue:

Riferiamoci per semplicità al caso in cui l'unica parte mobile del sistema meccanico che si considera sia un elettrone. Secondo Schrödinger tale elettrone non dovrebbe considerarsi come un punto materiale, bensì come una regione dello spazio in cui lo scalare di

campo ψ vibra con una considerevole ampiezza; egli precisa anzi quantitativamente quest'idea ponendo la densità elettrica in ogni punto proporzionale al quadrato dell'ampiezza della vibrazione di ψ. Secondo tale interpretazione dunque un elettrone dovrebbe identificarsi con un gruppetto di onde dello scalare ψ, il quale, nel caso dell'elettrone libero, si propaga attraverso allo spazio con velocità di gruppo eguale alla velocità dell'elettrone, e nel caso dell'elettrone vincolato (come p. e. l'elettrone dell'atomo di idrogeno) si mantiene sempre entro una regione limitata. È interessante osservare che questi gruppetti di onde hanno dimensioni dell'ordine di grandezza di quelle degli atomi e quindi assai più grandi delle dimensioni che usualmente si attribuiscono all'elettrone.

La interpretazione data da Schrödinger allo scalare di campo incontra difficoltà dello stesso tipo di quelle che si trovano quando si cerca di spiegare ricorrendo all'ottica classica, i fenomeni dei quanti di luce. Non si riesce infatti a costruire un modello di elettrone, cioè un gruppetto di onde di ψ che abbia la proprietà di restare sempre riunito. Per sfuggire a questa difficoltà M. Born ha proposta una nuova interpretazione della meccanica ondulatoria. Egli ammette precisamente che l'elettrone debba continuare ad essere considerato come puntiforme (almeno in confronto alle dimensioni atomiche) e che il quadrato dell'ampiezza della vibrazione di ψ in un dato punto dia una misura della probabilità che l'elettrone si venga a trovare in quel punto.

Come si vede l'interpretazione di Born implica in un certo senso una rinunzia al principio di causalità, in quanto che secondo essa non sarebbe possibile determinare *dove si trova* un certo elettrone, ma semplicemente *quale è la probabilità che esso si trovi in un certo posto.*

Più completa dal lato interpretativo si presenta la meccanica quantistica di Heisenberg che negli ultimi tempi, specialmente per merito dei lavori di Dirac, Jordan e Heisenberg, è andata sempre più prendendo la forma di una teoria razionale dei fenomeni atomici. Per quanto riguarda il calcolo di essi tuttavia la meccanica ondulatoria porta, nei casi a cui la si può applicare, agli identici risultati con procedimenti più semplici.

Lasciando dunque da parte per ora la questione dell'interpretazione dello scalare di campo ψ, cerchiamo di costruire l'equazione differenziale a cui esso soddisfa, ed in ciò continuiamo per semplicità a riferici al caso di un unico punto materiale.

Noi abbiamo detto che una equazione del tipo (22), Cap. I, caratterizza una propagazione di onde avente velocità di fase v.

Lo scalare di campo ψ dovrà dunque soddisfare ad una equazione di questo tipo, dove al posto di V si deve porre il valore (5) della velocità di fase. Si scrive così per ψ l'equazione:

$$\Delta\psi - \frac{2m}{h^2\nu^2}(h\nu - U)\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0. \tag{6}$$

Siccome poi ψ è una funzione sinusoidale del tempo di frequenza ν, possiamo scrivere servendoci della consueta rappresentazione complessa delle grandezze alternate

$$\psi = ue^{2\pi i\nu t}. \tag{7}$$

dove l'ampiezza u è indipendente dal tempo. Da (7) si deduce subito

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -4\pi^2\nu^2 ue^{2\pi i\nu t}.$$

Ricaviamo con ciò dalla (6), ricordando anche la (2)

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)u = 0. \tag{8}$$

È questa l'equazione fondamentale della teoria di Schrödinger.

In parecchi casi conviene tuttavia scriverla in una forma un po' più generale. Si osservi perciò che l'equazione (8) vale solo per il caso che lo scalare di campo abbia la forma (7). Infatti la (8) contiene l'energia E che è legata alla frequenza dello scalare di campo dalla relazione $E = h\nu$. È facile tuttavia eliminare la frequenza dall'equazione (8), in modo da scriverla in una forma valida qualunque sia la dipendenza di ψ dal tempo. Basta infatti osservare che da (7) si deduce

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = 2\pi i \nu \psi = \frac{2\pi i}{h} E\psi;$$

tenendo presente questa relazione la (8) ci dà:

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U\psi - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{9}$$

In questa equazione non compare più la frequenza; e noi la ammetteremo valida qualunque sia la dipendenza di ψ dal tempo. Se in particolare scriviamo ψ nella forma (7) si ritrova da essa l'equazione (8).

§ 4. **Applicazioni al rotatore e all'oscillatore.** – Passiamo ora a dedurre alcune delle principali conseguenze della (8) e incominciamo col far vedere che essa conduce in modo naturale a concludere l'esistenza di stati stazionari corrispondenti ad una successione di livelli energetici discreti. Per far questo noi ammetteremo che lo scalare di campo ψ (e quindi anche la sua am-

piezza u) siano funzioni dei loro argomenti finite continue e ad un sol valore. Ora noi vedremo sopra qualche esempio che se si dà all'energia E un valore arbitrario la (8) non possiede in generale nessuna soluzione finita continua e ad un sol valore in tutto lo spazio; essa possiede invece soluzioni di questo tipo soltanto per certi valori particolari di E; sono appunto questi valori che ci danno i livelli energetici del sistema.

L'esempio più semplice è quello di un rotatore, cioè di un sistema meccanico costituito da un corpo rigido capace di rotare attorno ad un asse fisso e non soggetto ad alcuna forza. Per individuare la posizione di un tale sistema basta darne l'azimut α. L'equazione (8) è stata da noi scritta per il caso di un sistema costituito da un unico punto materiale; si potrebbe però vedere che per il caso del rotatore vale una equazione in tutto analoga alla (8). Basta precisamente in (8) scrivere al posto di Δu, $\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha^2}$ e al posto della massa m del punto porre il momento d'inerzia J del rotatore. L'equazione di Schrödinger si scrive dunque per il rotatore, essendo l'energia potenziale $U = 0$ nella forma

$$\frac{d^2 u}{d\alpha^2} + \frac{8\pi^2 J}{h^2} E u = 0. \tag{10}$$

Questa equazione differenziale ha come integrale generale

$$u = A \cos\left(\sqrt{\frac{8\pi^2 JE}{h^2}}\, \alpha + \beta \right)$$

dove A e β sono due costanti di integrazione. Osserviamo ora che perchè u sia una funzione ad un solo valore della posizione del rotatore occorre evidentemente che essa sia una funzione periodica a periodo 2π dell'angolo α, e perciò è necessario e basta che il coeffi-

ciente di α nell'argomento del coseno sia un numero intero m. Cioè

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 JE}{h^2}} = m.$$

Risolvendo rispetto ad E troviamo

$$E = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 J}. \tag{11}$$

Si vede dunque che soltanto per i valori discreti di E dati dalla (11) è possibile trovare delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger (10) per il rotatore e concludiamo dunque che l'energia del rotatore può prendere soltanto tali valori. Confrontando la (11) con la (9), Cap. V, dedotta quantizzando il rotatore per mezzo delle condizioni di Sommerfeld, vediamo che i valori dei livelli energetici dedotti allora coincidono con quelli che ci risultano dalla meccanica ondulatoria.

Se si calcola allo stesso modo la quantizzazione di un rotatore avente l'asse non fisso, p. e. di un sistema di due punti materiali legati rigidamente tra di loro e liberi di rotare attorno al loro centro di gravità, si troverebbe invece di (11) la formula

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m(m+1). \tag{11'}$$

Se nella teoria degli spettri di bande si prende a base la (11') invece della (11) si trova effettivamente una concordanza con l'esperienza notevolmente migliore.

Come secondo esempio consideriamo quello di un oscillatore armonico di frequenza ν_0. La sua energia potenziale è data (Cfr. § 6, Cap. V) da

$$U = 2\pi^2 m \nu_0^2 x^2.$$

Siccome il sistema è ad una sola dimensione, l'equazione (8) si scriverà (ponendo $\frac{d^2u}{dx^2}$ al posto di Δu)

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - 2\pi^2 m\nu_0^2 x^2)u = 0. \tag{12}$$

Per semplificare questa equazione prendiamo come nuova variabile indipendente

$$\xi = x\sqrt{\frac{4\pi^2 m\nu_0}{h}},$$

essa diventa allora

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (\varepsilon - \xi^2)u = 0 \tag{13}$$

avendo posto

$$\varepsilon = \frac{2E}{h\nu_0}. \tag{14}$$

Si trova ora (1) che perchè la (13) abbia soluzioni finite e continue per tutti i valori di ξ è necessario che ε

(1) Per vedere questo nel modo più semplice effettuiamo in (13) il cambiamento di variabile $u = ze^{-\xi^2/2}$ La (13) si trasforma allora nella seguente equazione

$$z'' - 2\xi z' + (\varepsilon - 1)z = 0$$

Questa equazione può integrarsi per serie e si trova che il suo integrale generale è (come può senz'altro verificarsi) una combinazione lineare qualunque delle due soluzioni fondamentali

$$\sum_0^\infty \frac{(1-\varepsilon)(5-\varepsilon)\ldots(4n-3-\varepsilon)}{(2n)!}\xi^{2n};$$

$$\sum_1^\infty \frac{(3-\varepsilon)(7-\varepsilon)\ldots(4n-1-\varepsilon)}{(2n+1)!}\xi^{2n+1}$$

sia un numero dispari, che sia cioè

$$\varepsilon = 2n + 1 \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Da (14) risulta allora che a questi valori di ε corrispondono per l'energia E i valori

$$E = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{15}$$

Abbiamo così trovati i livelli energetici del nostro oscillatore.

È interessante confrontare la (15) con l'espressione $E = h\nu n$ che avevamo trovato nel § 6, Cap. V, applicando all'oscillatore le condizioni di Sommerfeld; le due espressioni differiscono tra di loro per la costante $h\nu_0$ 2. Ciò naturalmente non porta nessuna differenza in tutti quei casi in cui intervengono soltanto differenze dei livelli energetici (15); in altri casi invece, come p. e. nella teoria degli spettri di bande, in cui possono avvenire delle variazioni di ν_0 il termine addizionale $h\nu_0$ 2 può produrre degli effetti sensibili.

§ 5. **Teoria dell'atomo di idrogeno.** Passiamo ora a trattare per mezzo della meccanica ondulatoria la teoria dell'atomo di idrogeno. L'equazione (8) si scrive

---

Se ε è un numero dispari tutti i termini di una o dell'altra delle due serie precedenti, a partire da un certo valore di n in poi, sono nulli per modo che la serie diventa un polinomio di un numero finito di termini. In questo caso $u = ze^{-\xi^2/2}$ è evidentemente finita e continua per tutti i valori della ξ. Se ε non è un numero dispari invece i due integrali precedenti sono infiniti e si riconosce senza difficoltà che il prodotto $ze^{-\xi^2/2}$ diventa infinito per $\xi = \infty$. Concludiamo dunque che la (13) ammette soluzioni finite e continue solo per valori dispari di ε.

per questo caso, essendo $U = -\frac{e^2}{r}$

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) u = 0. \tag{16}$$

Esprimendo Δu in coordinate polari questa equazione può scriversi anche

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}\right\} + \tag{17}$$

$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) u = 0.$$

Cerchiamo di soddisfare a questa equazione ponendo u eguale al prodotto di una funzione $y(r)$ del solo raggio per una funzione γ (θ, φ) della sola direzione. Si trova subito che la (17) si spezza allora nelle due seguenti equazioni per y e γ

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\gamma}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\gamma}{\partial\varphi^2} + \lambda\gamma = 0 \tag{18}$$

$$\frac{d^2 y}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dy}{dr} + \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} + \frac{8\pi^2 me^2}{h^2}\frac{1}{r} - \frac{\lambda}{r^2}\right) y = 0 \tag{19}$$

dove λ è una costante.

La discussione dell'equazione (18) è nota dalla teoria delle funzioni sferiche; si sa che essa ha soluzioni che sono funzioni ad un solo valore della direzione definita dagli angoli θ e φ soltanto quando sia

$$\lambda = k(k+1) \qquad (k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots) \tag{20}$$

e che tali soluzioni sono le funzioni sferiche di Laplace di ordine k,

$$\gamma = \gamma_k(\theta, \varphi). \tag{21}$$

Determinati così i valori che λ può prendere, la (19) si scrive

$$(22)\qquad \frac{d^2y}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dy}{dr}+\left(\frac{8\pi^2mE}{h^2}+\frac{8\pi^2me^2}{h^2}\frac{1}{r}-\frac{k(k+1)}{r^2}\right)y=0.$$

Per determinare i livelli energetici dell'idrogeno dobbiamo dunque cercare per quali valori di E questa equazione ammette soluzioni finite e continue per $r\geq 0$.

Incominciamo col trasformare la (22) ponendo

$$(23)\qquad y=r^k z$$

essa si trasforma allora in

$$(24)\qquad \frac{d^2z}{dr^2}+\frac{2(k+1)}{r}\frac{dz}{dr}+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)z=0.$$

Nella discussione della (24) conviene distinguere due casi secondo che sia $E>0$ oppure $E<0$.

Nel caso $E<0$ prendiamo in (24) come nuova variabile indipendente

$$(25)\qquad x=2r\sqrt{-\frac{8\pi^2mE}{h^2}}$$

e come nuova incognita w, legata a z della relazione

$$(26)\qquad z=we^{\frac{x}{2}}.$$

L'equazione (24) diventa allora

$$(27)\qquad w''+\frac{2(k+1)}{x}w'-w'+\frac{w}{x}(\varepsilon-k-1)=0,$$

dove si è posto per brevità

$$(28)\qquad \varepsilon=\sqrt{-\frac{2\pi^2me^4}{h^2E}}.$$

L'equazione (27) ha un'unica soluzione che si comporta regolarmente per $x = 0$ (l'altra soluzione, per $x = 0$ diventa infinita di ordine $2k + 1$). Essa è data, come facilmente si verifica, dalla serie di potenze (uniformemente convergente per tutti i valori di x)

$$(29) \qquad w = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(1 + k - \varepsilon)(2 + k - \varepsilon) \dots (l + k - \varepsilon)}{l!\,(l + 2k + 1)!}\, x^l .$$

Nel caso che sia

$$(30) \qquad \varepsilon = k + l \quad . \qquad (l = 1,\ 2,\ 3, \dots)$$

tutti i termini della serie (29) a partire dal termine l-esimo sono nulli e quindi la serie (29) si riduce ad un polinomio di grado $l - 1$ in x. In questo caso risulta subito da (23) (25) (26) che la funzione y è finita e continua per tutti i valori ≥ 0 di r. Se invece la relazione (30) non è verificata si riconosce subito che tutti i termini di (29) da un certo valore di l in poi, sono del medesimo segno e che la serie (29) per x tendente ad ∞ diventa infinita di ordine superiore ad $e^{x/2}$. A tali valori di ε corrispondono dunque per y delle soluzioni che tendono all'infinito per $x = \infty$.

Concludiamo dunque che soltanto corrispondentemente ai valori (30) di ε si trovano in questo caso ($E < 0$) soluzioni finite e continue dell'equazione di Schrödinger. Ai valori (30) di ε corrispondono per E i valori che si ricavano da (28); precisamente

$$(31) \qquad E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 (k + l)^2} .$$

Sono dunque questi i valori dei livelli energetici negativi dell'atomo di idrogeno.

Nel caso $E > 0$ la discussione della (24) dà come risultato che per tutti i valori positivi dell'energia esi-

stono soluzioni finite e continue dell'equazione di Schrödinger; l'energia dell'atomo di idrogeno può dunque prendere un valore positivo qualunque oppure un valore negativo dato da (31).

Questi risultati corrispondono in modo completo all'esperienza; abbiamo visto infatti che i livelli energetici dell'idrogeno sono effettivamente dati da (10) Cap. V, che coincide con (31) (infatti k ed l, e quindi anche $k + l$, sono numeri interi). I livelli energetici positivi che ci vengono dati dalla teoria di Schrödinger corrispondono al caso in cui l'elettrone dell'idrogeno è distaccato dal nucleo; siccome in questo caso l'elettrone può avere una velocità, e quindi una energia cinetica qualunque si trova appunto che l'energia può prendere qualunque valore positivo.

Ritornando all'espressione (31) dei livelli energetici poniamo

$$n = k + l; \tag{32}$$

n rappresenta il quanto totale, k corrisponde invece al quanto azimutale ed l al quanto radiale della teoria di di Bohr-Sommerfeld. Per ogni valore di n, k può prendere n valori diversi 0, 1, 2,..., $n - 1$ che corrispondono tutti allo stesso livello energetico.

È interessante formarsi un'idea della vibrazione dello scalare di campo che corrisponde ai diversi stati stazionari. Osserviamo perciò che l'ampiezza u di tale vibrazione si scrive nella forma

$$u = y(r)\gamma_k(\theta, \varphi) \tag{33}$$

dove γ_k è una funzione sferica di Laplace di ordine k, ed y, (r) è data da (23) (25) (26) (29) (30).

Nel caso particolare $k = 0$ (termini s) la funzione di Laplace di ordine zero si riduce come è noto all'unità

per modo che la (33) si riduce a

$$u = y(r) \qquad (\text{per } k = 0). \tag{34}$$

Concludiamo dunque che per i termini s l'ampiezza di ψ è funzione soltanto di r; in altre parole lo stato di vibrazione dello scalare di campo che corrisponde a questi termini *ha simmetria sferica.*

Così p. e. per lo stato fondamentale ($n = 1$, $k = 0$) si ha confrontando (32) con (30) $\varepsilon = 1$. La funzione definita da (29) si riduce all'unità; da (23) (25) (26) risulta allora

$$u = y = e^{-r\sqrt{-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}}}$$

o anche, ponendo per E il valore che risulta da (31) ove si faccia $n = k + l = 1$

$$u = e^{-\frac{4\pi^2 mc^2}{h^2} r}. \tag{35}$$

Risulta dunque che l'ampiezza della vibrazione dello scalare di campo è, per questo caso, una funzione esponenziale decrescente della distanza dal nucleo. Il coefficente dell'esponenziale risulta eguale all'inverso del raggio r_0 della prima orbita dell'idrogeno calcolata con la teoria di Bohr-Sommerfeld (Cfr. formula (11), Cap. V). Ciò vuol dire che la vibrazione dello scalare di campo ha ampiezza sensibilmente diversa da zero soltanto nell'immediata vicinanza del nucleo e precisamente fino a distanze da esso dell'ordine di grandezza di r_0.

§ 6. **Proprietà degli autovalori e delle autofunzioni.** — Ritorniamo ora al caso di un sistema qualunque.

Abbiamo visto sugli esempi precedenti che in generale l'equazione (8) di Serhödinger ammette solu-

zioni finite continue e ad un sol valore in tutto il campo di variabilità delle coordinate soltanto per valori particolari del parametro E che rappresenta l'energia. Tali valori prendono, nel linguaggio matematico, il nome di autovalori della data equazione differenziale e si dicono autofunzioni le soluzioni finite continue e ad un sol valore dell'equazione differenziale che corrispondono ad essi. Siccome la (8) è un'equazione lineare, se essa ammette un certo numero di soluzioni ogni combinazione lineare a coefficienti costanti di essa sarà pure una soluzione. Parlando di soluzioni distinte della (8) s' intenderà perciò sempre soluzioni linearmente indipendenti.

Ad ogni autovalore E_k corrisponde certamente almeno una autofunzione. Se questa è unica (naturalmente a meno di un fattore costante di proporzionalità) l'autovalore si dice semplice, altrimenti esso è multiplo (precisamente esso si dice multiplo di ordine α se ad esso corrispondono α soluzioni indipendenti).

Il caso più semplice è quello che tutti gli autovalori siano semplici; supporremo anche che essi siano discreti, e cioè che non esista, come si suol dire, uno spettro continuo di autovalori (abbiamo visto nel caso dell' idrogeno un esempio di spettro continuo di autovalori, costituito da tutti i valori positivi di E). Se questo esistesse bisognerebbe nelle considerazioni seguenti sostituire le somme con degli integrali.

Indichiamo dunque con

$$E_1, E_2, \dots, E_n, \dots \quad \text{e} \quad u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$$

gli autovalori dell' equazione (8) e le autofunzioni corrispondenti. In ciascuna di queste resta arbitrario un fattore di proporzionalità che determiniamo in modo che si abbia

$$\int u^2_n d\tau = 1 \tag{36}$$

dove $d\tau$ è l'elemento di volume, e l'integrale, qui e nel seguito, deve venire esteso a tutto il campo di variabilità delle coordinate. Le autofunzioni determinate in modo da soddisfare alla (36) si dicono *normalizzate*.

Dalla teoria generale delle equazioni differenziali lineari segue la seguente proprietà importantissima delle autofunzioni: le autofunzioni u_n costituiscono un sistema ortogonale, valgono cioè le seguenti relazioni

$$(37). \qquad \int u_i u_k d\tau = \delta_{ik} \quad \text{dove} \quad \delta_{ik} = \begin{cases} 1 \text{ per } i = k \\ 0 \text{ per } i \neq k \end{cases}.$$

A questa è collegata un'altra proprietà importantissima: qualsiasi funzione u delle coordinate finita continua e regolare può svilupparsi in una serie del tipo

$$(38) \qquad u = \sum_n c_n u_n$$

dove le c sono costanti. (Casi particolari di sviluppi in serie di funzioni ortogonali di questo tipo sono i noti sviluppi in serie di Fourier oppure in serie di funzioni sferiche o di funzioni di Bessel).

Ci limitiamo ad indicare come si possono determinare i coefficienti c dello sviluppo (38). Il procedimento è identico a quello che si segue per il caso della serie di Fourier. Basta infatti moltiplicare i due membri (38) per $u_k d\tau$ ed integrare tenendo conto di (37). Si trova così

$$(39) \qquad \int u u_k d\tau = \sum_n c_n \int u_n u_k d\tau = \sum_n c_n \delta_{nk} = c_k$$

che serve a determinare il coefficiente c_k.

§ 7. **Teoria dell'irradiazione.** – Premesse queste brevi notizie sulle proprietà matematiche delle autofunzioni, vediamo quale sia la teoria proposta da

Schrödinger per l'irraggiamento degli atomi. Dobbiamo per far questo riferirci all'equazione di Schrödinger generalizzata sotto la forma (9).

Questa equazione ammette soluzioni della forma (7) in cui $\nu = \frac{E}{h}$, ed u soddisfa alla (8). Una soluzione della (9) è dunque

$$\psi_k = u_k e^{2\pi i \frac{E_k}{h} t}. \tag{40}$$

Siccome la (9) è una equazione lineare la sua soluzione generale si ottiene formando una combinazione lineare delle soluzioni fondamentali (40)

$$\psi = \sum_k c_k u_k e^{2\pi i \frac{E_k}{h} t}. \tag{41}$$

Abbiamo detto nel § 3 che secondo Schrödinger la densità elettrica ρ è da porsi in ogni punto dello spazio proporzionale al valore locale del quadrato dell'ampiezza di ψ; si ha cioè:

$$\rho \sim \psi\psi^*.$$

(Dove con l'asterisco, qui e nel seguito, si deve intendere la grandezza complessa coniugata). La costante di proporzionalità può determinarsi osservando che la carica elettrica totale deve risultare eguale alla carica elettronica; si deve cioè avere

$$e = \int \rho d\tau.$$

Ora da (41) risulta (tenendo presente che le u_k sono reali)

$$\psi\psi^* = \sum_{kl} c_k c_l^* u_k u_l e^{2\pi i \frac{E_k - E_l}{h} t} \tag{42}$$

ed integrando a tutto lo spazio e ricordando le (30)

$$\int \psi\psi^* d\tau = \Sigma c_k C_k^*.$$

In (41) possiamo alterare ψ per un fattore di proporzionalità costante in modo che sia

$$\Sigma c_k c_k^* = 1. \tag{43}$$

Allora si avrà

$$\int \psi\psi^* d\tau = 1 \tag{44}$$

e la densità elettrica ρ risulta espressa da

$$\rho = e\psi\psi^*. \tag{45}$$

Se la densità elettrica fosse costante nel tempo il sistema non irradierebbe. Risulta invece da (42) che essa è funzione del tempo, e precisamente è la somma di funzioni sinusoidali aventi le frequenze

$$\nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{h}. \tag{46}$$

A questo tipo di variazione della densità elettrica corrisponde, *secondo l'elettrodinamica classica*, l'irradiazione di radiazioni elettromagnetiche aventi le frequenze (46); si vede dunque come la teoria di Schrödinger conduca in modo assai naturale a stabilire la condizione di frequenza di Bohr.

Si osservi in particolare che se tutte le c_k ad eccezione di una c_k, si annullano, cioè se il sistema *si trova in uno stato quantico* la (42) si riduce a

$$\psi\psi^* = c_k c_k^* u_k^2$$

cioè ad una costante rispetto al tempo. La densità elettrica dunque in questo caso risulta indipendente dal tempo ed il sistema non irradia.

Queste considerazioni possono anche precisarsi ulteriormente in modo da arrivare a determinare quantitativamente l'intensità delle diverse radiazioni emesse. Anche per queste considerazioni ci basiamo sopra la teoria classica dell'irradiazione. Ricordiamo perciò che nei §§ 7, 8, Cap. II. avevano trovato che l'irradiazione di un sistema è determinata delle componenti armoniche del suo momento elettrico. Ora la componente x del momento elettrico del nostro sistema risulta data da

$$P_x = \int x \rho d\tau = e \int x \psi \psi^* d\tau.$$

Tenendo presente (42) si trova dunque

$$P_x = \sum_{kl} c_k c_l^* P_x^{(kl)} e^{2\pi i (E_k - E_l) t/h} \tag{47}$$

ove si è posto

$$P_x^{(kl)} = e \int x u_k u_l d\tau. \tag{48}$$

Per mezzo della (47) si trova subito, ricordando (34), Cap. II, l'intensità dell'energia di frequenza ν_{kl} irradiata dal sistema; essa risulta precisamente

$$W_{kl} = c_k c_k^* c_l c_l^* \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu_{kl}^4 (P_x^{(kl)2} + P_y^{(kl)2} + P_z^{(kl)2}). \tag{49}$$

L'intensità dell'emissione risulta dunque proporzionale a

$$P_x^{(kl)2} + P_y^{(kl)2} + P_z^{(kl)2}. \tag{50}$$

Si vede dunque come la meccanica ondulatoria permetta di precisare il principio di corrispondenza for-

nendo un metodo esatto per il calcolo delle intensità delle righe spettrali, i cui risultati sono in ottimo accordo con l'esperienza.

Nel caso particolare delle righe proibite dal principio di selezione l'espressione (50) si annulla e l'intensità della riga risulta quindi nulla.

Osserviamo da ultimo che se invece che all'interpretazione di Schrödinger dello scalare di campo ci si riferisce a quella statistica datane da Born (Cfr. § 3), la trattazione dell'emissione da parte di un atomo svolta in questo paragrafo perde molta parte della sua semplicità e chiarezza e può ristabilirsi solo attraverso ad una teoria in cui l'atomo ed il campo elettromagnetico vengono riassunti come un unico sistema. Noi non ci occuperemo però qui di tale teoria.

§ 8. **Teoria del punto libero.** - Resterebbero ancora da trattare le applicazioni della meccanica ondulatoria a numerosi altri fenomeni; in queste brevi notizie su di essa ci limitiamo però ad aggiungere poche nozioni sopra il punto libero.

Nel caso del punto libero si ha $U = 0$ e quindi la (8) si riduce a

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} u = 0. \tag{51}$$

Questa equazione ammette soluzioni che corrispondono alle onde piane; precisamente:

$$u = \begin{matrix}\sin \\ \cos\end{matrix} \sqrt{\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} (\alpha x + \beta y + \gamma z) \tag{52}$$

dove α, β, γ sono i coseni di direzione del sistema di onde. Le onde rappresentate da (52) hanno lunghezze

d' onda

$$\lambda = 2\pi \Big/ \sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.$$

Nel caso del punto libero d'altra parte la sua energia si riduce alla sola energia cinetica $E = \frac{1}{2} mv^2$; ponendo nella precedente tale espressione di E si trova

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \tag{53}$$

Concludiamo dunque che ad un punto materiale mobile con la velocità v corrispondono nella meccanica ondulatoria dei gruppi di onde aventi lunghezza d'onda h/mv.

Una applicazione interessante di questo è la seguente. Supponiamo di lanciare un fascetto di elettroni contro un cristallo; se è vero che gli elettroni possono assimilarsi ad onde dello scalare di campo di lunghezza d'onda $\lambda = h/mv$ dobbiamo attenderci che quando λ risulta dell'ordine di grandezza del passo del reticolato cristallino si abbiano dei fenomeni di diffrazione del fascetto di elettroni analoghi ai fenomeni di diffrazione dei raggi X.

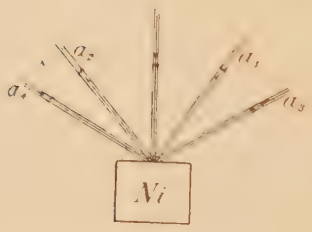

Fig. 51.

Davidson e Germer hanno potuto constatare sperimentalmente questo fenomeno. Essi mandarono un fascetto di raggi catodici a contro la superficie assai pulita di un cristallo di Nikel e constatarono che gli elettroni venivano diffusi dalla superficie soltanto in direzioni determinate a_1, a_2, a_3, a_4,... corrispondenti abba-

stanza bene alle direzioni in cui, in circostanze simili, vengono diffratti i raggi X. Anche il valore della lunghezza d'onda, calcolato da questi massimi di diffrazione, coincide assai bene con quello che si calcola dalla velocità degli elettroni per mezzo della (51).

Questa esperienza mostra certamente in modo assai impressionante una profonda analogia tra i corpuscoli e la luce. Resterà poi compito della fisica di domani la costruzione definitiva di una teoria che sostituendo forse alle ordinarie concezioni della fisica e della cinematica una interpretazione statistica delle diverse grandezze completi la conciliazione tra il gruppo di fenomeni che suggeriscono una rappresentazione ondulatoria della luce e della materia e quello invece che porta ad attribuire ad esse una struttura corpuscolare.

INDICE

Capitolo 1. - **Teoria cinetica dei Gas.**

§ 1. Le forze molecolari . . . . . Pag. 1
§ 2. Il moto molecolare nei solidi e nei fluidi . . . . . » 3
§ 3. Teoria cinetica dei gas perfetti . . . . . » 4
§ 4. Il cammino libero medio . . . . . » 8
§ 5. Equipartizione dell'energia . . . . . » 11
§ 6. La distribuzione statistica di Boltzmann . . . . . » 14
§ 7. La legge di Maxwell . . . . . » 18

Capitolo II. - **Teoria elettromagnetica della luce.**

§ 1. Richiamo delle leggi dell'elettrologia . . . . . Pag. 23
§ 2. Le equazioni di Maxwell . . . . . » 27
§ 3. Onde piane . . . . . » 29
§ 4. La propagazione dell'energia elettromagnetica . . . . » 37
§ 5. Quantità di moto elettromagnetica . . . . . » 40
§ 6. Teoria della dispersione . . . . . » 42
§ 7. L'irraggiamento elettromagnetico . . . . . » 45
§ 8. Le componenti armoniche della radiazione . . . . . » 49
§ 9. Teoria della diffusione della luce . . . . . » 51

Capitolo III. - **I corpuscoli elettrici.**

§ 1. L'elettrolisi . . . . . Pag. 55
§ 2. Raggi catodici . . . . . » 58
§ 3. La carica dell'elettrone . . . . . » 63
§ 4. Cenno sulla dinamica relativistica . . . . . » 66
§ 5. Struttura dell'elettricità positiva . . . . . » 69
§ 6. Modello atomico di Rutherford . . . . . » 72
§ 7. Isotopi . . . . . » 74
§ 8. Le radiazioni radioattive . . . . . » 76
§ 9. La disintegrazione radioattiva . . . . . » 79
§ 10. Disintegrazione artificiale . . . . . » 82

Capitolo IV. - **Gli scambi energetici tra luce e materia.**

§ 1. I quanti di luce . . . . . Pag. 85
§ 2. Effetto fotoelettrico . . . . . » 88
§ 3. Effetto fotoelettrico dei gas e vapori. . . . . » 91
§ 4. La diffusione dei raggi X . . . . . » 93
§ 5. Effetto Compton . . . . . » 96
§ 6. L'atomo di Bohr e gli stati quantici. . . . . » 100
§ 7. Esperienza di Franck ed Hertz . . . . . » 104
§ 8. Risonanza e fluorescenza . . . . . » 108

Capitolo V. - **L'atomo di Bohr.**

§ 1. Moto dell'elettrone dell'atomo di idrogeno . . . . . Pag. 111
§ 2. Spettro dell'idrogeno . . . . . » 117
§ 3. I livelli energetici dell'idrogeno . . . . . » 120
§ 4. Spettro dell'elio ionizzato . . . . . » 124
§ 5. Le condizioni di Sommerfeld . . . . . » 126
§ 6. Esempi di quantizzazione . . . . . » 131
§ 7. Le orbite ellittiche dell'idrogeno . . . . . » 136
§ 8. Sistemi degeneri . . . . . » 141
§ 9. Il principio di corrispondenza . . . . . » 143
§ 10. Componenti armoniche e irradiazione di un sistema . . » 145
§ 11. Il principio di selezione . . . . . » 150
§ 12. La vita media degli stati quantici . . . . . » 153
§ 13. Il principio delle adiabatiche . . . . . » 155
§ 14. La rotazione di Larmor . . . . . » 160
§ 15. La quantizzazione spaziale . . . . . » 162
§ 16. Il magnetone di Bohr . . . . . » 166
§ 17. L'elettrone rotante . . . . . » 169
§ 18. Effetto Zeeman . . . . . » 175
§ 19. Effetto Zeeman dell'idrogeno . . . . . » 178
§ 20. Effetto Stark . . . . . » 179

Capitolo VI. - **Le molteplicità spettrali.**

§ 1. L'azione di schermo degli elettroni . . . . . Pag. 183
§ 2. Moto centrale in un campo non Newtoniano . . . . » 185
§ 3. Le serie di termini spettrali . . . . . » 192
§ 4. Spettri d'arco e di scintilla . . . . . » 193
§ 5. Spettri dei metalli alcalini . . . . . » 195

§ 6. Struttura fina dell'idrogeno . . . . . Pag. 200
§ 7. Il quanto interno . . . . . » 203
§ 8. I pesi degli stati quantici . . . . . » 206
§ 9. Il principio di esclusione e la formazione degli anelli elettronici . . . . . » 210
§ 10. Applicazioni chimiche e spettroscopiche . . . . . » 215
§ 11. Spettri dei metalli alcalino-terrosi . . . . . » 216
§ 12. Spettro dei metalli terrosi . . . . . » 221
§ 13. Le righe multiple . . . . . » 222
§ 14. Momento magnetico degli atomi . . . . . » 225
§ 15. Effetto Zeeman anomalo e effetto Paschen Back . . . » 228
§ 16. Effetto Stark dei diversi elementi . . . . . » 234
§ 17. Intensità delle righe multiple . . . . . » 236

Capitolo VII. - **Gli spettri dei raggi Roentgen.**

§ 1. Spettroscopia dei raggi X . . . . . Pag. 239
§ 2. I livelli Roentgen . . . . . » 243
§ 3. Spettro continuo e spettro caratteristico . . . . . » 247
§ 4. Le serie Roentgen . . . . . » 249
§ 5. Assorbimento dei raggi X . . . . . » 253

Capitolo VIII. - **Spettri di bande.**

§ 1. Livelli energetici delle molecole . . . . . Pag. 259
§ 2. Struttura delle bande visibili e infrarosse . . . . . » 262

Capitolo IX. - **La statistica della teoria dei quanti.**

§ 1. La legge di ripartizione di Boltzmann e gli stati quantici Pag. 267
§ 2. Energia media di un oscillatore . . . . . » 271
§ 3. Calori specifici dei solidi . . . . . » 273
§ 4. Spettro del corpo nero . . . . . » 276
§ 5. Formula di Planck . . . . . » 280
§ 6. Equilibrio fra gli stati quantici . . . . . » 284
§ 7. Costante assoluta dell'entropia . . . . . » 286
§ 8. Equilibrio di ionizzazione . . . . . » 289
§ 9. Teoria dell'effetto termoionico . . . . . » 292
§ 10. Teoria del paramagnetismo . . . . . » 295

Capitolo X. - **La nuova meccanica quantistica.**

§ 1. Le due forme della nuova meccanica . . . . . Pag. 299
§ 2. Analogie tra l'ottica geometrica e la meccanica . . . . » 301
§ 3. Fondamenti della teoria di Schrödinger . . . . . » 304
§ 4. Applicazioni al rotatore e all'oscillatore . . . . . » 308
§ 5. Teoria dell'atomo di idrogeno . . . . . » 312
§ 6. Proprietà degli autovalori e delle autofunzioni . . . . » 317
§ 7. Teoria dell'irradiazione . . . . . » 319

Finito di stampare
il giorno 1° settembre 1928
nella Cooperativa Tipografica Azzoguidi
in Bologna

QC
173
F4

APR 3 1970

RAYMOND H. FOGLER LIBRARY
DATE DUE

QC173.F4 ORO
Introduzione alla fisica atomica
3 7550 00277998 2